


I'm green
CoLibri
COVER SYSTEM
Made in Italy

Tome II. Fascicule 1 Publication mensuelle Janvier 1914

10e année

LE RADIUM

La Radioactivité, les Radiations, l'Ionisation

JOURNAL DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE DU FASCICULE I

Voir aux pages suivantes le Sommaire détaillé de ce numéro.

MASSON et Cie, Libraires-Editeurs, 120, boulevard Saint-Germain, Paris

PARIS : 25 FR. — DÉPARTEMENTS : 28 FR. — ÉTRANGER : 32 FR. — LE NUMÉRO : 2 FR. 50

Tome onzième. 11e Année. — Fascicule 1. Janvier 1914.

LE RADIUM

La Radioactivité, les Radiations, l'Ionisation

JOURNAL DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

MÉMOIRES ORIGINAUX

Tables des Constantes Radioactives

Par Léon KOLOWRAT

La rédaction du *Radium* ayant décidé de rendre périodique la publication de ces tables, la présente édition paraît à un an d'intervalle de la précédente; ce temps a suffi pour qu'un assez grand nombre de modifications soit devenu nécessaire. Il a été ajouté un tableau relatif aux dosages et une liste de références qui doit permettre de retrouver l'origine de chaque nombre.

A propos de la première colonne du TABLEAU I, on peut observer qu'outre les trois produits d'embranchement (UY, RaC_2 et ThD) qu'on y trouve, l'actinium appartient probablement aussi à la même catégorie; Hahn et Meitner le font dériver de l'UX_1. La position de l'UY n'est pas très certaine, car il pourrait aussi bien dériver de l'U2. Pour les embranchements qui partent du RaC_1 et du ThC_1, les schémas sur lesquels on semble actuellement d'accord sont les suivants :

$$RaB \xrightarrow[\beta]{} RaC_1 \begin{cases} \overset{\alpha}{\nearrow} RaC_2 \xrightarrow{\beta} ? \\ \underset{\beta}{\searrow} RaC' \xrightarrow[\alpha]{} RaD \longrightarrow RaE \longrightarrow RaF \end{cases}$$

[Fajans, **9** (1912) 361]

$$ThB \xrightarrow[\beta]{} ThC_1 \begin{cases} \overset{\alpha}{\nearrow} ThD \xrightarrow{\beta} \\ \underset{\beta}{\searrow} ThC_2 \xrightarrow[\alpha]{} \end{cases}$$

[Marsden et Wilson, 1913]

Les « rapports de bifurcation » entre les nombres des atomes qui se désintègrent suivant les deux modes sont :

$$RaC_2 : RaC' = 3 : 10\,000$$
$$Th\,D : ThC_2 = 35 : 65.$$

La troisième colonne contient les valeurs de la période de transformation T; on peut en déduire la vie moyenne en multipliant T par 1,4427. Les périodes des substances U2, ionium, RaC' et ThC_2 sont purement hypothétiques; elles ont été calculées par Geiger et Nuttall d'après la relation linéaire qu'ils ont trouvée entre log λ et le logarithme du parcours a.

La quatrième colonne donne les valences chimiques des éléments, déterminées par les expériences de Hevesy [**10** (1913) 81, 84; certains nombres ont été modifiés dans une note plus récente].

Dans la colonne intitulée « rayonnement », on a supprimé l'indication des rayons γ. Au point de vue de la théorie formulée par Rutherford, le pouvoir d'émettre des rayons γ, sous une excitation appropriée, devrait appartenir indistinctement à tous les éléments; Chadwick et Russell ont récemment constaté une émission γ pour l'ionium qui ne possède pas de rayonnement β.

Les valeurs des parcours a sont données d'après Geiger et Nuttall [**10** (1913) 279]; elles ont toutes été déterminées par ces auteurs, exception faite pour les trois nombres de Bragg et Kleeman (émanation du radium, RaA, RaC). Pour avoir une idée du parcours dans une substance autre que l'air, on se rappellera que le parcours est approximativement en raison de

$\sqrt{A}/\delta$, A étant le poids atomique de la substance et δ la densité. Pour un corps composé, A est remplacé par un nombre équivalent, calculé en admettant une relation d'additivité; ainsi, pour l'air ce nombre est 14,4.

Les coefficients d'absorption μ_β proviennent en grande partie (v. la liste des références) d'un travail de Kovarik [**7** (1910) 226]. Pour l'UX_2, 14,4 est une valeur moyenne indiquée par H. W. Schmidt en 1909; plus exactement (Schmidt, 1910), on a $\mu_\beta = 12,4 + 34,6\ x$. Pour le RaB, outre le groupe de rayons porté au tableau, on en distingue un autre plus pénétrant; d'après Fajans et Makower [**9**(1912)307] les coefficients des deux groupes sont 13 et 91; selon H. W. Schmidt [**3**(1906)526] il y aurait trois groupes : 13,1, 80 et 890.

Le rayonnement β du RaC, considéré en bloc, peut être représenté, d'après Schmidt, par la formule empirique

$$i = 49e^{-53x} + 25e^{-13,1x}$$

Le coefficient 16,3, indiqué en regard des derniers membres de la famille du Th, est relatif à un mélange de ThC_1 + ThD (+ ThC_2) en équilibre; d'après Hahn [**9**(1912)306], on a :

$ThC_1 + ThC_2$	$\mu = 14$
ThD	22
$ThC_1 + ThC_2 + ThD$	17

Les coefficients μ_γ (Al) ont été déterminés récemment par Rutherford et ses collaborateurs. Dans la plupart des cas, plusieurs espèces de rayons ont pu être mises en évidence; elles correspondent, suivant Rutherford, aux diverses séries des « rayonnements caractéristiques » dont l'existence a été établie par Barkla.

Les valeurs de μ_γ (Pb) sont celles de Russell et Soddy; dans les expériences de ces auteurs, l'électroscope était placé à 15 cm au-dessus de la substance active et protégé par 1 cm de plomb; les écrans absorbants se trouvaient immédiatement au-dessus de la substance. Ce dispositif ne convenait pas dans le cas de l'AcD; les nombres relatifs à deux autres dispositifs ont été 1,20 et 1,85.

D'après Russell et Soddy, le coefficient μ_γ est assez exactement proportionnel à la densité de la substance absorbante, lorsque celle-ci est un des métaux usuels (le plomb fait exception)[1]; le rapport μ/δ est égal en moyenne à 0,040 pour les rayons γ du RaC, et à 0,047 pour ceux de l'UX_2. Pour l'aluminium, ces auteurs ont trouvé: UX_2, μ_γ (Al) = 0,135; RaC, 0,115; AcD, 0,217; mésothorium 2, 0,119; ThD, 0,092, le tout en accord avec les nombres plus récents de Rutherford et Richardson.

1. Avec une approximation moins grande, la même relation vaut aussi pour les autres substances, y compris les gaz.

Voici encore quelques données sur l'absorption des rayons γ.

Rayons.	Substance absorbante.	μ_γ	Auteur.
RaC	air, 15° et 760mm	0,000059	Chadwick, 1912
RaC	air, 22° et 750mm	0,000045	Hess, 1911
RaC	mercure	0,595	Russell, 1913
RaC	verre	0,100	Russell et Soddy, 1911
Mésoth.2	verre	0,113	Russell et Soddy, 1911

Tableau II. Les poids atomiques sont ceux que la Commission internationale a conservés pour 1914. En ce qui concerne le radium, voici les résultats expérimentaux actuellement en présence :

Mme Curie, 1907 : 226,34 [**4** (1907) 349, nombre ramené à Ag = 107,88, Cl = 35,457].

Gray et Ramsay, 1912 : 226,26 [**10** (1913) 214, nombre corrigé de 0,10 par Hönigschmidt].

Hönigschmidt, 1912 : 225,97 ± 0,012 [**10** (1913) 215, moyenne de 17 déterminations sur $RaCl_2$ et $RaBr_2$].

Les nombres relatifs au dégagement de chaleur par le radium proviennent des travaux de Meyer et de Hess. Rutherford et Robinson [**10**(1913)85] obtiennent des résultats assez voisins, qu'ils décomposent comme suit selon les divers produits et les diverses espèces de rayons :

	Rayons α	Rayons β	Rayon γ	Total
Radium	25,1	»	»	25,1
Emanation	28,6	»	»	28,6
Radium A	30,5	»	»	30,5
Radium B et C	39,4	4,7	6,4	50,5
Total	123,6	4,7	6,4	134,7

D'après ce tableau, l'effet du radium en équilibre, dans une enceinte qui absorbe 18 pour 100 des rayons γ, serait :

$$123,6 + 4,7 + 0,18 \times 6,4 = 129,5 \text{ cal-gr. par heure.}$$

Tableau III. Les valeurs de *e*, *n* et N, trouvées par Millikan dans sa dernière série d'expériences [**10** (1913) 366], sont données dans son mémoire sous la forme suivante :

$$e = 4,774 \pm 0,009 \times 10^{-10}$$
$$n = 2,705 \pm 0,005 \times 10^{19}$$
$$N = 6,062 \pm 0,012 \times 10^{23}$$

La constante N*e* de Faraday est déterminée par le quotient du poids atomique de l'argent (107,88) par son équivalent électrochimique (1,11800, c'est le nombre qui définit l'ampère international). Le quotient exact, multiplié par 100, est 9649,4; Millikan adopte 9650 et le *Recueil de Constantes* de la Soc. française de physique, 9649. Le nombre *n* est donné par la relation *n* = N : 22 412, où 22 412 est la valeur universellement acceptée pour le volume d'une molécule-gramme d'un gaz parfait à 0° et 760 mm.

Tableau I.

λ = constante radioactive, $q = q_0 e^{-\lambda t}$ λT = lognat 2 = 0.69315

T = période de transformation (temps après lequel la moitié de la substance se trouve transformée).

a = parcours des rayons α dans l'air, à la pression normale et à la température indiquée.

μ_β (Al) = coefficient d'absorption des rayons β dans l'aluminium.
μ_γ (Al) = — des rayons γ dans l'aluminium.
μ_γ (Pb) = — des rayons γ dans le plomb.
} $i = i_0 e^{-\mu x}$

μ.D = lognat 2 = 0,69315, si D est l'épaisseur d'écran qui absorbe la moitié du rayonnement.

Substances.	λ en sec.$^{-1}$	T	Valence	Rayonnement.	a en cm. 0°	a en cm. 15°	μ_β (Al) en cm^{-1}	μ_γ (Al) en cm^{-1}	μ_γ (Pb) en cm^{-1}
Uranium 1	$4,3.10^{-18}$	$5,0.10^{9}$ ans.	6	α	2,37	2,50	. . . .	. . . .	. . . .
Uranium Y	$5,4.10^{-6}$	1,5 jours.	..	β	. . .	. . .	env. 300	. . . .	. . . .
Uranium X_1	$3,3.10^{-7}$	24,6 jours.	4	β	. . .	. . .	510	} 24; 0,70; 0,140	0,72
Uranium X_2	0,0100	1,15 min.	..	β	. . .	. . .	14,4		
Uranium 2	1.10^{-14}	2.10^{6} ans?	6	α	2,75	2,90	. . . .	. . . .	. . . .
Ionium	1.10^{-13}	2.10^{5} ans?	4	α	2,85	3,00	. . . .	. . . .	. . . .
Radium	$1,26.10^{-11}$	1730 ans.	2	α, β	3,13	3,30	env. 200	354; 16; 0,27	. . . .
Émanation du radium	$2,085.10^{-6}$	3,85 jours.	0	α	3,94	4,16	. . . .	. . . .	. . . .
Radium A	$3,85.10^{-3}$	3,0 min.	2	α	4,50	4,75	. . . .	. . . .	. . . .
Radium B	$4,33.10^{-4}$	26,7 min.	2	β	. . .	. . .	75	230; 40; 0,51	. . . .
Radium C_1 } Radium C	$5,93.10^{-4}$	19,5 min.	3	α?, β	. . .	. . .	13,5	0,115	0,50
Radium C_2 } Radium C	$8,3.10^{-3}$	1,4 min.	..	β	. . .	. .	. . . .	. . . .	. . . .
Radium C′ } Radium C	7.10^{+5}	10^{-6} sec.?	..	α	6,57	6,94	. . .	. . . .	. . . .
Radium D	$7,3.10^{-9}$	16,5 ans.	2	β	. . .	. . .	130	45; 0,99	. . . .
Radium E	$1,6.10^{-6}$	5,0 jours.	3	β	. . .	. . .	43,3	. . . .	. . . .
Radium F (= polonium)	$5,90.10^{-8}$	136 jours.	2	α	3,58	3,77	. . .	585	. . . .
Actinium	. . . . .	. . . . . .	3	. . . .	. . .	. . .	. . . .	. . . .	. . . .
Radioactinium	$4,1.10^{-7}$	19,5 jours.	4	α, β	4,36	4,60	170	22; 0,27	. . . .
Actinium X	$7,6.10^{-7}$	11,4 jours.	2	α	4,17	4,40	. . . .	. . . .	. . . .
Émanation d'actinium	0,18	3,9 sec.	0	α	5,40	5,70	. . . .	. . . .	. . . .
Actinium A	350	0,002 sec.	2	α	6,16	6,50	. . . .	. . . .	. . . .
Actinium B	$3,2.10^{-4}$	36,1 min.	2	β	. . .	. . .	r. mous.	120; 31; 0,45	. . . .
Actinium C	$5,37.10^{-3}$	2,15 min.	3	α	5,12	5,40	. . . .	. . . .	. . . .
Actinium D	$2,26.10^{-3}$	4,71 min.	..	β	. . .	. . .	28,5	0,198	1,2 à 1,8
Thorium	$1,2.10^{-18}$	$1,8.10^{10}$ ans.	4	α	2,58	2,72	. . . .	. . . .	. . . .
Mésothorium 1	$4,0.10^{-9}$	5,5 ans.	2	. . . .	. . .	. . .	. . . .	. . . .	. . . .
Mésothorium 2	$3,1.10^{-5}$	6,2 heures.	3	β	. . .	. . .	env. 30	26; 0,116	0,62
Radiothorium	$1,09.10^{-8}$	2,02 ans.	4	α	3,67	3,87	. . . .	. . . .	. . . .
Thorium X	$2,20.10^{-6}$	3,64 jours.	2	α	4,08	4,30	. . . .	. . . .	. . . .
Émanation du thorium	0,0128	54 sec.	0	α	4,74	5,00	. . . .	. . . .	. . . .
Thorium A	5,0	0,14 sec.	2	α	5,40	5,70	. . . .	. . . .	. . . .
Thorium B	$1,8.10^{-5}$	10,6 heures.	2	β	. . .	. . .	110,0	160; 32; 0,36	. . . .
Thorium C_1	$1,9.10^{-4}$	60 min.	3	α, β?	4,55	4,80 }	16,3	. . . .	. . . .
Thorium D	$3,7.10^{-5}$	3,1 min.	..	β	. . .	. . . }		0,096	0,46
Thorium C_2	7.10^{+10}	10^{-11} sec.?	..	α	8,16	8,60	. . . .	. . . .	. . . .
Potassium	. . . . .	. . . . . .	1	β	. . .	. . .	env. 30	. . . .	. . . .
Rubidium	. . . . .	. . . . . .	1	β	. . .	. . .	env. 300	. . . .	. . . .

Tableau II.

Poids atomiques : Ur = 238,5 Th = 232,4 Ra = 226,4 Pb = 207,10 He = 3,99

Émanation du radium (Nt) = 222,4

Dégagement de chaleur par 1 gr. de Ra privé de ses produits . . . . **25,2** calories-gramme par heure.

— — — en équilibre avec ses produits jusqu'au RaC inclus, tous les rayons α et β et 18 pour 100 des rayons γ étant utilisés . . . . . . **132,3** — —

Production d'hélium par 1 gr. de Ra en équilibre avec ses produits jusqu'au RaC : **156** mm³ par an.

Émanation du radium. Un curie (= quantité d'émanation en équilibre avec 1 gr. de Ra) occupe **0,60** mm³ à 0° et à 760 mm.

Temp. de liquéfaction — 62° C à 760 mm. ; temp. de solidification — 71° ; temp. critique + 104°,5.

Tableau III.

	(Rutherford)	(Millikan)
Charge élémentaire, en u. é.-s.	$e = 4{,}65.10^{-10}$	$4{,}77.10^{-10}$
Nombre de molécules dans 1 cm³ de gaz parfait à 0° et 760 mm. (nombre de Loschmidt).	$n = 2{,}78.10^{19}$	$2{,}71.10^{19}$
Nombre de molécules dans 1 molécule-gramme	$N = 6{,}23.10^{23}$	$6{,}06.10^{23}$

$Ne = 9649$ u. é.-m. $= 2{,}893.10^{14}$ u. é.-s. ; $ne = 1{,}292.10^{10}$ u. é.-s.

Rayons α. Charge = 2 charges élémentaires. $\frac{e}{m} = 1{,}451.10^{14}$ u. é.-s. $= 4{,}837.10^{3}$ u. é.-m.

Nombre des particules émises par seconde par 1 gr. de Ra au minimum ou par 1 curie d'Em, de RaA ou de RaC . . . . $3{,}4.10^{10}$

Nombre des particules émises par seconde par 1 gr. de Ra en équilibre . . . . $13{,}6.10^{10}$

	Ra	EmRa	RaA	RaC	RaE
Vitesse initiale en cm/sec	$v_0 = 1{,}61.10^9$	$1{,}74.10^9$	$1{,}82.10^9$	$2{,}06.10^9$	$1{,}68.10^9$
Nombre d'ions produits par 1 particule sur tout le parcours	$1{,}53.10^5$	$1{,}74.10^5$	$1{,}87.10^5$	$2{,}37.10^5$	$1{,}65.10^5$

Rayons β. Charge = charge élémentaire. $\frac{e}{m} = \frac{e}{m_0}\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2}$, $\frac{e}{m_0} = 5{,}301.10^{17}$ u. é.-s. $= 1{,}767.10^{7}$ u. é.-m.

Nombre des particules émises par sec. par 1 curie de RaB, de RaC ou de RaE : de l'ordre de $3{,}4.10^{10}$

Vitesses, en centièmes de la vitesse de la lumière [$c = 3.10^{10}$ cm/sec] :

UrX_1 . . . . Spectre continu.

Ra . . . . 52 65.

RaB + RaC { Danysz . . 36_1 41_2 64_2 70_6 75_3 78_8 86_7 94_3 96_0 et d'autres faisceaux plus faibles.
{ B., H., M. 36 41 63 69 74 80 86 94 — 98.

RaD + RaE { Danysz . . 34_2 39_0 et spectre continu jusqu'à 94_4.
{ B., H., M. 33 39 et spectre continu.

Radioactinium . . . . 38 43 49 53 60 67 73.

AcX . . . . 60? 66? 74? 91.

Mésothorium 2. . . . 37 39 43 50 57 60 66 et > 70.

ThX . . . . 47 51.

ThB 63 72

ThC_1 + ThD. . . . . 29 36 et > 72.

Nombre d'ions produits par seconde par les rayons β d'un curie de RaB . . . . $0{,}7.10^{14}$

— — — de RaC. . . . . 4.10^{14}

Rayons γ. Nombre d'ions produits par seconde par les rayons γ d'un curie de RaC. . . . . $8{,}4.10^{14}$

RENSEIGNEMENTS UTILES POUR LES DOSAGES

Dosage des substances à l'état solide par les rayons α dans un condensateur à plateaux.

		(Mc Coy)	(Meyer et Paneth)
Couche-étalon à oxyde d'urane, courant de saturation par cm² d'une couche épaisse de U_3O_8 pesant environ 0,02 gr. par cm²		$5{,}79.10^{-13}$ amp.	$5{,}78.10^{-13}$ amp.
Nombre de cm² de cette couche qui équivaut à 1 gr d'uranium		796	783
Courant de saturation produit par la moitié de l'activité totale (l'autre moitié étant absorbée par le plateau)	d'un gr d'uranium (U 1 + U 2)	$2{,}31.10^{-10}$ amp.	$2{,}28.10^{-13}$ amp.
	d'un gr de Ra privé de ses produits	$4{,}05.10^{-4}$ amp.	Geiger, 1909.
	d'un gr de Ra en équilibre avec ses produits jusqu'au RC inclus	$19{,}8.10^{-4}$ amp.	Geiger, 1909.

Quantité de radium en équilibre avec 1 gr. d'uranium.

D'après les valeurs des périodes adoptées dans le tableau I. . . . . $3{,}24.10^{-7}$.
D'après les expériences récentes de Heimann et Marckwald sur les pechblendes [**10** (1913) 218] . . . . $3{,}33.10^{-7}$.

Emanation du Radium.

1 gr de Ra produit 0,00751 curie d'émanation par heure. — Ra : $RaCl_2 = 0{,}761$.
1 gr de $RaCl_2$ — 0,00572 — — — — $RaCl_2 : RaBr_2 = 0{,}770$.
1 curie = quantité d'émanation en équilibre avec 1 gr de Ra.
1 unité Mache = $3{,}64.10^{-10}$ curie/litre.
[concentration d'émanation telle qu'un litre (p. ex. d'une eau ou d'un gaz) contient une quantité d'émanation qui (sans ses produits) détermine, dans le cas limite d'une utilisation complète des rayons α, un courant i_∞ égal à 0,001 u. é.-s.].

Courant de saturation produit par 1 curie d'émanation et rapporté au cas d'une utilisation complète des rayons.

			i_∞
Émanation privée de ses produits	Valeur théorique $3{,}4.10^{10} \times 4{,}65.10^{-10}$ =	$2{,}75.10^6$ u. é. s.	$= 0{,}92.10^{-3}$ amp.
	Expériences de Duane et Laborde (1910), condensateur cylindrique.	2,49 »	= 0,83 »
	— — Meyer et Hess (1912) — —	2,7 »	= 0,90 »
	— — Flamm et Mache (1913) — à plateaux.	2,75 »	= 0,92 »
Émanation en équilibre avec ses produits	— — Duane et Laborde (1910) — cylindrique.	6,31 »	= 2,10 »
	— — Flamm et Mache (1913) — à plateaux.	6,20 »	= 2,07 »

Courant produit dans un condensateur cylindrique de forme donnée (S surface, V volume), formules empiriques de Duane :

Émanation en équilibre : . . . . $i = i \left(1 - 0{,}572 \frac{S}{V}\right)$ Émanation privée de ses produits : $i = i_\infty \left(1 - 0{,}517 \frac{S}{V}\right)$.

Courant produit par l'émanation privée de ses produits, dans un condensateur à plateaux et à anneau de garde (nombres théoriques et provisoires de Flamm et Mache; *a* est le parcours des particules de l'émanation, *d* la distance des plateaux.

d/a,	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50	0,75	1	1,5	2	3
i/i_∞,	0,0872	0,1511	0,2061	0,2552	0,3410	0,4788	0,6078	0,7	0,8	0,85	0,9

La valeur de e/m pour une particule α a été calculée en admettant que la particule possède 2 charges élémentaires et une masse atomique égale à 3,99 ($e/m = 2 \times 9649 : 3,99$ u. é.-m.) ; le nombre expérimental de Rutherford est $5,07.10^3$ u. é.-m.

Le nombre $3,4.10^{10}$ trouvé par Rutherford pour l'émission des particules α par 1 gr. de Ra se rapporte à un étalon de radium qui a différé de l'étalon international ; mais, ainsi que le fait remarquer Meyer [*Wien. Ber.*, **122** (1913)], il s'harmonise bien avec les valeurs probables des autres constantes fondamentales.

Les vitesses v_0 des particules α ont été calculées par Geiger et Nuttall en vertu de la relation $v_0^3/a =$ const. ; en adoptant $2,06.10^9$ cm/sec pour le cas du RaC, on a pour un élément quelconque :

$$v_0 = 1,075 \sqrt[3]{a} \, . \, 10^9 \text{ cm/sec.}$$

Les nombres d'ions produits par une particule sont donnés d'après Geiger, qui les a déterminés graphiquement sur les courbes d'ionisation ; ils diffèrent légèrement de ceux qu'on obtient en admettant une variation en raison de $a^{\frac{2}{3}}$, comme le voudrait la théorie.

Sur le nombre de particules qui constituent les rayons β, des renseignements nouveaux sont fournis par les travaux de Danysz et Duane [**9** (1912) 417] et de Moseley [**10** (1913) 91]. En même temps que l'émanation en équilibre émet 3 particules α (dans les transformations de l'émanation elle-même, du Ra A et du Ra C), elle émet (dans les transformations du Ra B et du Ra C) :

2,2 particules β suivant Moseley.
3 à 4 — — Danysz et Duane.

RÉFÉRENCES :

Périodes. *U1* : Meyer, 1913 ; Mc Coy, 1913. *UY* : Antonoff, 1911. UX_1 : Russell et Soddy, 1910. UX_2 : Fajans et Göhring (1,15) ; Hahn et Meitner (1,17) ; Fleck (1,13), tous en 1913. *U2* et *ionium* : Geiger et Nuttall, 1912.

Ra : Meyer, 1913. *Emanation du Ra* : Mme Curie, 1910. *Ra A* : Rutherford, 1904. *Ra B* et $Ra\,C_1$: Lerch, 1907. $Ra\,C_2$: Fajans, 1911. *Ra C'* : Geiger et Nuttall, 1912. *Ra D* et *Ra E* : Antonoff, 1910. RaF : Regener 1912 ($136,0 \pm 0,5$) ; Schweidler, 1912 ($136,5 \pm 0,3$).

Radioactinium : Hahn, 1909 ; Hahn et Rothenbach, 1913. *Ac X* : Hahn et Rothenbach, 1913 (11,6) ; Mc Coy et Leman, 1913 (11,35). *Emanation d'Ac* : Debierne, 1904 ; Leslie, 1912. *Ac A* : Moseley et Fajans, 1911. *Ac B* : Hess, 1907. *Ac C* : Hahn et Meitner, 1908. *Ac D* : Kovarik, 1911.

Th : Mc Coy, 1913. *Mésothorium 1 et 2* : Hahn, 1908. *Radiothorium* : Blanc, 1907. *Th X* : Lerch, 1905 ; Mc Coy et Viol, 1913. *Emanation du Th* : Bronson 1905 ; Leslie, 1912. *Th A* : Moseley et Fajans, 1911. *Th B* : Lerch 1907 ; Mc Coy et Viol, 1913. $Th\,C_1$: Lerch, 1907 (60,4) ; Marsden et Darwin, 1912 (60,3) ; Mc Coy et Viol, 1913 (60,8). *Th D* : Hahn et Meitner, 1909 ; Marsden et Darwin, 1912. $Th\,C_2$: Geiger et Nuttall, 1912.

Valences : Hevesy, *Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1202, sauf pour U1, U2, Ac A, AcB, AcC et les émanations.

Parcours : Geiger et Nuttall, 1912.

Coefficients μ_β : UX_1 et UX_2 : Schmidt, 1909. *Ra* : Hahn et Meitner, 1909 (312) ; Kolowrat, 1910 (200). *Ra B*, $Ra\,C_1$, *Ra D*, *Ra E*, *Ac D*, *Th B*, $Th\,C_1 + Th D$: Kovarik, 1910. *Radioactinium et mésothorium 2* : Hahn, 1908. *K* et *Rb* : Henriot, 1910.

Coefficients μ_γ : Rutherford, Richardson, Chadwick, 1913-1914 ; Russell et Soddy, 1911.

Tableau II. Dégagement de chaleur : Meyer et Hess, 1912 ; Hess, 1912 ; Rutherford et Robinson, 1913. *Production d'hélium* : Boltwood et Rutherford, 1911. *Volume d'un curie d'émanation* ; Rutherford, 1909. *Température de liquéfaction, etc.* : Ramsay et Gray, 1910.

Tableau III. Charge élémentaire, etc. : Rutherford et Geiger, 1908 ; Millikan, 1913. *Vitesse des particules* α : Geiger et Nuttall, 1912. *Nombre d'ions par particule* α : Geiger, 1909. *Rapport* e/m_0 *pour les rayons* β : Wolz, 1909 (1,767) ; Malassez, 1911 (1,769) ; Bestelmeyer, 1911 (1,766). *Vitesse des rayons* β : Danysz, 1913 ; Baeyer, Hahn et Meitner, 1911-1913. *Nombre d'ions produit par les rayons* β *et* γ : Eve, 1911 et 1914.

La table périodique des éléments.

Par F. SODDY

[Laboratoire de chimie-physique de l'Université de Glasgow.]

Le Tableau ci-contre est la forme habituelle sous laquelle on groupe les éléments. Cette table périodique, quoique très commode, n'est pas rigoureuse, en ce fait, qu'elle ne tient pas compte de la continuité des groupements, comme par exemple sir William Crookes l'a montré en 1886 au moyen de sa spirale continue.

On peut se demander, en effet, comment la fin de chaque colonne horizontale est reliée respectivement à celle qui la précède et à celle qui la suit. Un examen du tableau semble indiquer qu'il y a des places vacantes entre le xenon et l'iode par exemple, ou entre l'argent et le palladium ; en réalité ces vides n'existent pas. Il est donc indispensable d'adopter une forme de représentation à deux dimensions. L'interposition d'un gaz de la série de l'argon entre l'argent et le palladium ou entre le cuivre et le nickel et encore celle d'un élément du huitième groupe, entre le xenon et l'iode ou le krypton et le brome, serait absurde. C'est là un point dont il n'est pas tenu compte dans la représentation habituelle.

Quand on passe de la fin de la rangée horizontale A au commencement de la rangée suivante B, on tra-

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

	Groupe 0	Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI	Groupe VII	Groupe VIII		
Hydrogène 1.008	Hélium He 3.99	Lithium Li 6.94	Beryllium Be 9.1	Bore B 11.0	Carbone C 12.00	Azote N 14.01	Oxygène O 16.00	Fluor F 19.0			
	Néon Ne 20.2	Sodium Na 23.00	Magnésium Mg 24.32	Aluminium Al 27.1	Silicium Si 28.3	Phosphore P 31.04	Soufre S 32.07	Chlore Cl 35.46			
A	Argon A 39.88	Potassium K 39.10	Calcium Ca 40.07	Scandium Sc 44.1	Titanium Ti 48.1	{ Vanadium V 51.0	Chrome Cr 52.0	Manganèse Mn 54.93	Fer Fe 55.84	Cobalt Co 58.97	Nickel Ni 58.68
B		Cuivre Cu 63.57	Zinc Zn 65.37	Gallium Ga 69.9	Germanium Ge 72.5 }	Arsenic As 74.96	Selenium Se 79.2	Brome Br 79.92			
A	Krypton Kr 82.92	Rubidium Rb 85.45	Strontium Sr 87.63	Yttrium Yt 89.0	Zirconium Zr 90.6	{ Niobium Nb 93,5	Molybdène Mo 96.0		Ruthénium Ru 101.7	Rhodium Rh 102.9	Palladium Pd 106.7
B		Argent Ag 107.88	Cadmium Cd 112.40	Indium In 114.8	Etain Sn 119.0 }	Antimoine Sb 120.2	Tellure Te 127.5	Iode I 126.92			
A	Xenon Xe 130 2	Caesium Cs 132.81	Barium Ba 137.37	[Lanthane La 139.0	Cérium Ce 140.25		Praséodyme Pr 140.6	Néodyme Nd 144.3	Samarium Sa 150.4		
		Europium Eu 152.0	Gadolinium Gd 157.3		Terbium Tb 159.2	Dysprosium Dy 162.5	Erbium Er 167.7				
		Thulium Tm 168.5	Ytterbium Yb 172.0	Lutécium Lu 174.0]		{ Tantale Ta 181.5	Tungstène W 184.0	—	Osmium Os 190.9	Iridium Ir 193.1	Platine Pt 195.2
B		Or Au 197.2	Mercure Hg 200.6	Thallium Tl 204.0	Plomb Pb 207.10 }	Bismuth Bi 208.0	(Polonium)	—			
A	Emanation Radium 222	—	Radium Ra 226.0	Actinium	Thorium Th 232.4	Uranium X_2	Uranium U. 238.5				

Seuls les quatre espaces marqués —— sont des places vacantes.

verse le huitième groupe; la variation des propriétés chimiques est faible, il n'en est plus de même quand on passe de la fin de la rangée B au commencement de la rangée suivante A, il y a alors de grands écarts dans les propriétés chimiques entre les éléments successifs.

La figure I est une représentation qui tient compte de ces anomalies; c'est en somme la représentation en huit de Crookes, convenablement mise à jour. La courbure aiguë qu'on remarque à l'endroit où se placent les membres de la famille de l'argon et les lignes presque droites où se placent les membres du huitième groupe indiquent des différences dans la loi des écarts des propriétés chimiques quand on passe d'une place à la suivante. C'est là un diagramme simple, qui montre clairement que les éléments entre parenthèses qui peuvent être appelés « éléments interpolés » et ceux entre crochets « groupe des éléments rares », se dirigent soit vers un chemin à variation lente, soit vers un chemin à variation rapide.

On se rend compte que, dans la première partie, la loi de variation des propriétés diminue graduellement jusqu'au minimum (huitième groupe), au lieu d'augmenter jusqu'à un maximum au groupe 0. Comme cela ressort du tableau ci-contre, dans le groupe de terres rares, la loi de variation est très faible; tous ces éléments semblent appartenir à la famille trivalente des terres rares, dont l'aluminium est le représentant le plus commun. Le trajet normal est alors repris quand le tantale est atteint, comme s'il n'avait jamais été interrompu. Sur la figure I, les éléments inscrits en noir sur fond blanc, sont supposés être placés au-dessus du plan du papier; ceux qui sont en lettres noires, sur fond rayé, sont dans le plan et ceux qui sont inscrits en blanc sur fond noir, sont situés au-dessous du plan. Les premiers sont les éléments électro-positifs ou basiques; les seconds sont les éléments intermédiaires ou neutres, et les troisièmes sont les éléments électro-négatifs ou acides.

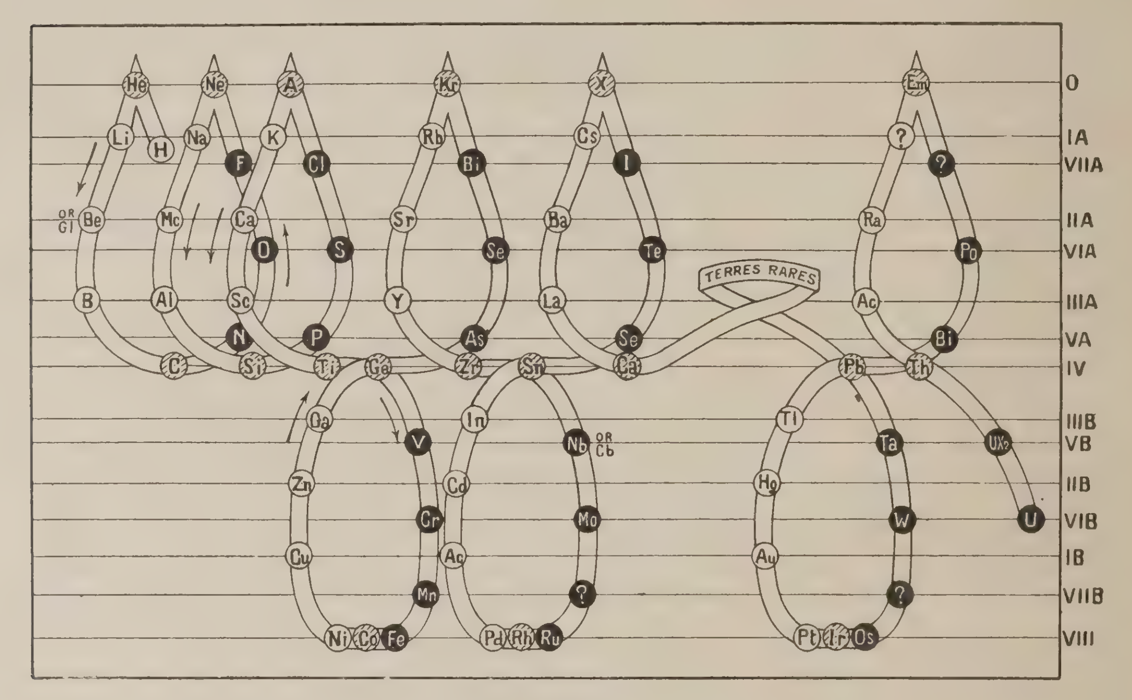


Fig. 1.

On peut remarquer sur le schéma que la variation des séries A à B et *vice versa*, a lieu au milieu des séries des membres du groupe 4 et non à la fin de ces séries, comme cela se présente sur le tableau I. Ainsi, l'antimoine et le tellure appartiennent à la série A, plutôt qu'à la série B[1].

[Manuscrit reçu le 5 Janvier 1914].

1. Cette note est extraite d'un ouvrage intitulé : *The Chemistry of Radioelement*, deuxième partie, qui paraît dans la collection des *Précis de Chimie physique*, publiés par Longmans, Green et C°, à Londres.

Sur l'énergie des rayons Röntgen

Par R. T. BEATTY

[Emmanuel College, Cambridge].

Ce mémoire est un compte rendu des expériences qui ont été faites pour déterminer la quantité d'énergie qui apparaît sous forme de rayons Röntgen quand des rayons cathodiques homogènes d'une vitesse déterminée tombent sur des anticathodes de différentes substances.

La méthode d'investigation est une modification de celle suivie dans un travail antérieur sur « la production directe de rayons Röntgen par des particules cathodiques »[1]. La figure 1 est tirée de ce dernier

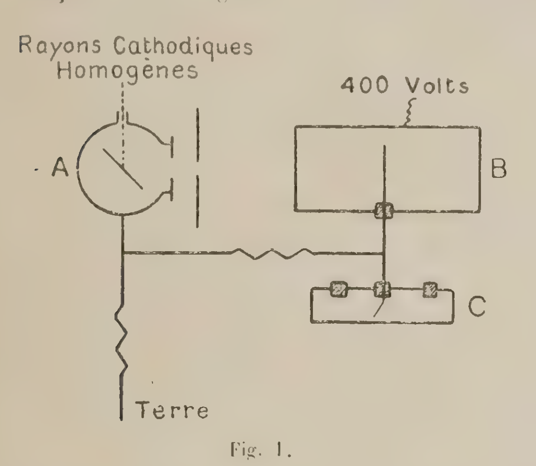


Fig. 1.

mémoire et montre comment des rayons cathodiques de vitesse déterminée, qui ont été isolés par déviation magnétique, frappent une anticathode située dans le tube A. Les rayons Röntgen ainsi produits passent dans une chambre d'ionisation B et l'ionisation qui en résulte est mesurée par un électroscope C.

Dans le travail actuel, afin d'absorber complètement les rayons Röntgen et de mesurer ainsi leur énergie totale d'ionisation, on a fait un grand cylindre de zinc de 150 cm de longueur et de 10 cm de diamètre. Un calcul des coefficients d'absorption de diverses substances pour les rayons Röntgen a montré que, si ce cylindre était rempli d'air saturé de vapeur d'iodure de méthyle (CH_3I) à la température du laboratoire l'absorption totale des rayons Röntgen aurait lieu si les rayons provenaient de rayons cathodiques dont la vitesse n'excéderait pas 8×10^9 cm par seconde.

En premier lieu, on a pensé qu'il était désirable que le mince écran au travers duquel les rayons Röntgen s'échappent du tube à vider pour entrer dans la chambre d'ionisation fut si mince que l'absorption des rayons Röntgen par lui-même pût être négligée. Ceci est un point essentiel, parce que même des rayons cathodiques homogènes, en frappant une anticathode, deviennent hétérogènes lorsqu'ils pénètrent dans l'anticathode et donnent ainsi naissance à des rayons Röntgen hétérogènes. Nous connaissons les coefficients d'absorption de la plupart des éléments communs pour les rayons Röntgen homogènes, mais naturellement nous ne pouvons appliquer ces valeurs aux rayons Röntgen hétérogènes dont nous venons de parler.

Pour réaliser l'écran mince, on perforait une lame de plomb de 1 millimètre d'épaisseur d'un grand nombre de trous fins, d'environ 1/50 mm de diamètre chacun, ces trous étant tous disposés à l'intérieur d'un cercle de 1,5 mm de diamètre. On obtenait ce résultat en plaçant la lame de plomb sur une lame de verre et en faisant les trous avec une aiguille très fine; la lame de plomb était alors recouverte d'une feuille d'aluminium de 0,002 mm d'épaisseur, qui lui était appliquée avec de la colle, et de cette façon on réalisait une fenêtre qui pouvait maintenir une différence de pression d'une atmosphère de part et d'autre et pour laquelle l'absorption maximum des rayons employés n'excédait pas 1 pour 100.

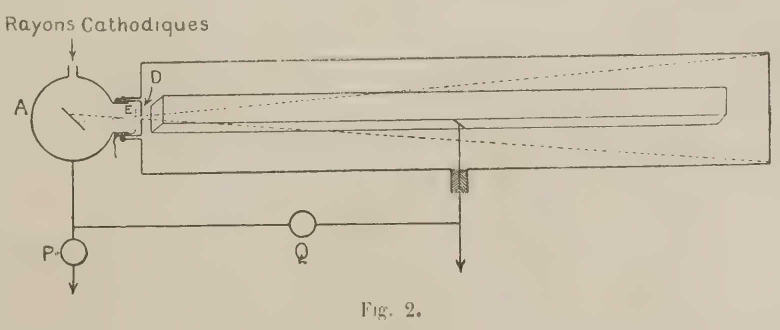


Fig. 2.

Dans la figure 2 on a représenté la chambre d'ionisation en position. On a figuré un cône de rayons partant de la portion illuminée de l'anticathode, traversant la fenêtre, et divergeant le long de la chambre. Naturellement, le cône actuel des rayons X doit se

1. Beatty, *Proc. Roy. Soc.*, **87** (1912) 511-518.

trouver à l'intérieur de celle-ci si les rayons doivent être totalement absorbés sans frapper la surface courbe du cylindre.

L'axe du faisceau de rayons était repéré par une méthode photographique et le cylindre aligné suivant cette direction. On fixait alors le cylindre à une extrémité du tube à vide, comme cela est représenté sur la figure 2, et on introduisait à l'intérieur de l'air saturé de vapeur d'iodure de méthyle.

L'examen de la figure 3 montre que en portant

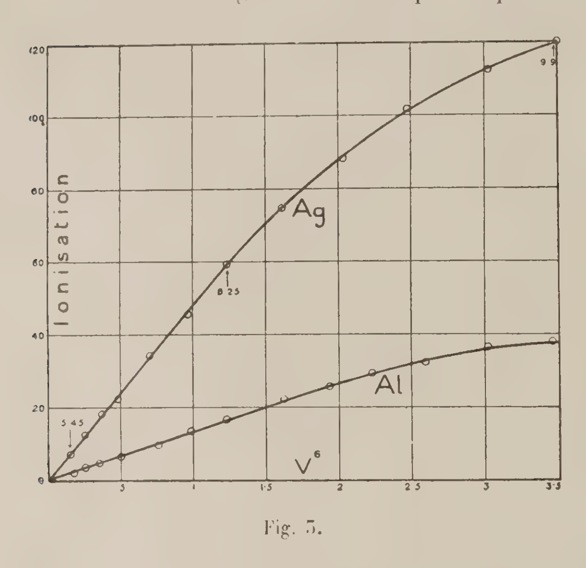


Fig. 3.

l'ionisation due aux rayons Röntgen en fonction de la sixième puissance de la vitesse des rayons cathodiques on obtient des lignes droites, jusqu'à ce que la vitesse des rayons cathodiques n'excède pas 8.25×10^9 cm par seconde. Ce brusque changement m'a conduit à penser que les rayons n'étaient pas totalement absorbés quand cette vitesse était dépassée.

Pour vérifier ce point, le cylindre de zinc était remplacé par un cylindre de laiton suffisamment fort pour être vidé. On y introduisait de l'iodure de méthyle presque à la pression de saturation.

Les courbes (fig. 4) deviennent alors des lignes droites dans les limites des vitesses employées, montrant que, comme on le supposait, l'absorption totale n'avait pas été obtenue avec le dispositif précédent. Il faut encore discuter un grand nombre d'erreurs expérimentales, et on montrera que la relation réelle est tout à fait différente de celle donnée dans la figure 4. Les résultats préliminaires ayant été obtenus, on a recherché avec plus de détail les erreurs expérimentales possibles.

Elimination des erreurs expérimentales. — En premier lieu, la méthode qui consiste à prendre la moyenne de déviations d'un galvanomètre sur l'espace d'une minute n'est pas satisfaisante avec un courant soumis à de telles fluctuations comme c'est le cas de celui donné par un tube à décharge. Fréquemment, sur dix tentatives de lecture, une seulement est réalisée avec une suffisamment constante du galvanomètre. Cette inconstance du tube est, en effet, la plus grande difficulté que l'on rencontre dans ce genre de travail.

Dans un précédent travail sur « la production directe des rayons Röntgen caractéristiques » (*loc. cit.*),

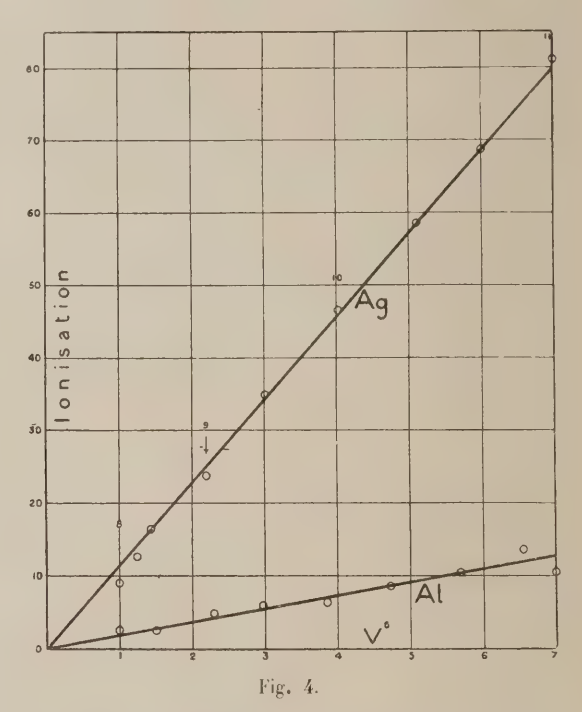


Fig. 4.

on employait une méthode de compensation, dans laquelle les lectures dépendaient seulement du rapport de deux résistances P et Q, l'électroscope étant utilisé comme appareil de zéro. L'une de ces résistances était constituée par un mélange de sulfate de cuivre et de glycérine, l'autre par un mélange de xylol et d'alcool absolu.

On a décidé d'employer une méthode analogue dans les recherches actuelles, mais en utilisant des résistances métalliques.

Ces résistances seront brièvement décrites ici, car une description complète fera l'objet d'une note séparée. Elles étaient constituées par des dépôts pelliculaires de platine *dans le vide* sur des tiges de quartz jusqu'à ce que la conductibilité demandée fût obtenue. Les connexions métalliques nécessaires étaient faites dans le tube de verre extérieur vidé et soudées aux extrémités de la tige de quartz.

La façon dont se comportent ces pellicules est une fonction de leur épaisseur. Elles sont tout à fait instables quand la résistance est comprise entre 10^8 et 10^{10} ohms; pour des résistances plus petites, elles deviennent plus constantes, tandis que pour des résistances supérieures à 10^{10} ohms, elles acquièrent une stabilité parfaite en quelques semaines; dans les résistances de cet ordre qui ont été finalement rete-

nues pour l'usage, on a trouvé que la loi d'Ohm s'appliquait.

Une résistance de platine de cette nature était actuellement employée pour Q (fig. 2), sa résistance était de $5,57 \times 10^{10}$ ohms; on utilisait pour P un mégohm du laboratoire.

Dans les expériences préliminaires, on a obtenu une saturation approximative du courant d'ionisation avec une tige centrale comme électrode quand le cylindre était porté à un potentiel de 400 volts. Pour obtenir une saturation complète, il était nécessaire d'employer une méthode différente. Un cadre rectangulaire de toile de cuivre, de 6 cm $\times$ 5 cm de section et de 1 mètre de long servait d'électrode, et à l'intérieur un morceau de toile métallique de 5 cm de largeur était fortement tendue, de telle sorte que quand le cylindre de laiton extérieur et le morceau de toile métallique étaient maintenus à 400 volts, le gradient du potentiel ne tombait jamais au-dessous de 260 volts par centimètre à un endroit quelconque dans la région où avait lieu l'ionisation. La figure 5

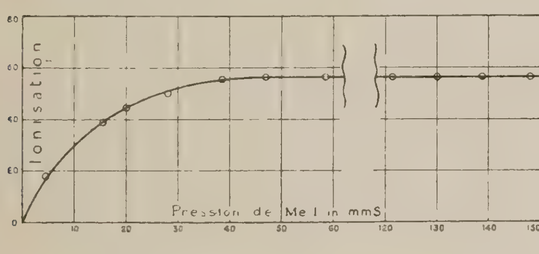


Fig. 5.

montre la courbe de saturation ainsi obtenue avec différentes pressions d'iodure de méthyle. Il était encore possible que, puisque le tube D (fig. 2) était à un potentiel de 400 volts, il puisse agir comme anode pour le tube à vide lorsque la décharge se faisait, et donner ainsi une valeur erronée au courant cathodique.

Le tube D avait été doublé à l'intérieur avec gomme pour obvier à cet inconvénient, mais on a pensé que la décharge pourrait avoir lieu à partir de la fenêtre d'aluminium de 1 mm de diamètre, qui, d'ailleurs, ne pouvait être recouverte de gomme.

Une électrode annulaire à terre était convenablement placée en E, de façon à empêcher une telle décharge d'atteindre l'enveloppe du tube A. Le tube à décharge était alors mis en marche, en utilisant des rayons cathodiques d'une vitesse donnée, et l'ionisation dans le long cylindre, due aux rayons Röntgen, était mesurée pour différents potentiels appliqués au cylindre. Le cylindre dans cette expérience contenait de l'air à 10 cm de pression, de sorte que la saturation pouvait être obtenue à des voltages bien inférieurs à 400 volts. En conséquence, une variation quelconque de la forme habituelle de la courbe de saturation devait être attribuée à une décharge auxiliaire dans le tube à vide, décharge due à la rupture de l'isolement par l'air sous le voltage appliqué au tube D.

Le tableau I donne les valeurs de la résistance P nécessaires pour la compensation dans l'électroscope quand on employait des rayons cathodiques de vitesse variant de 7×10^9 à 9×10^9 cm/sec. P serait, dans le cas ordinaire, proportionnel à l'ionisation dans le grand cylindre par unité de courant cathodique, et, si la saturation était obtenue, P serait constant, quelle que soit la variation du voltage appliqué au grand cylindre. Nous voyons, d'après la figure 5, que la saturation est actuellement obtenue dans ces conditions. Il en résulte qu'un changement quelconque de P, lorsqu'on modifie le voltage, indiquerait une perturbation dans la valeur du courant cathodique, due à une décharge auxiliaire qui doit s'accroître avec le potentiel appliqué. De l'examen du tableau I, nous devons conclure qu'aucun effet anormal n'a lieu tant que la pression dans le tube à vide est telle qu'il y a production de rayons cathodiques de vitesse de 9×10^9 cm/sec.

Tableau I.

$T : 10^5$					Potentiel du cylindre
$V : 10^9$... 7	7.5	8	8.5	9	
20	27	37	51	73	400
20	27	37	51	75	350
20	27	37	51	75	300
20	27	37	51	70	200
20	27	37	51	70	100
20	27	37	51	69	50
20	27	37	51	63	20

Résumons maintenant le progrès qui a résulté de l'élimination des erreurs expérimentales. Nous avons placé le grand cylindre soigneusement dans l'alignement et avons montré que les rayons Röntgen ne peuvent frapper la paroi courbe du cylindre et qu'ils sont totalement absorbés par le gaz à l'intérieur. Nous avons obtenu une saturation complète du courant d'ionisation, et nous avons montré qu'aucune décharge auxiliaire ou parasite ne se produit tant que la vitesse des rayons cathodiques atteint 9×10^9 cm/sec.

La méthode de compensation des lectures de l'électroscope exige que la résistance de platine Q demeure constante et suive la loi d'ohm. Il n'a été fait ici qu'une brève mention de la façon dont elle se comporte, mais dans une note ultérieure on montrera que ces conditions étaient entièrement remplies dans les résistances qui avaient été choisies par l'usage.

Effet des rayons cathodiques réfléchis. — Mais il y a possibilité supplémentaire d'erreur qui à

première vue paraissait considérable. Quand des rayons cathodiques frappent une anticathode, quelques-uns d'entre eux rétrogradent et n'accomplissent pas leur parcours entier dans l'anticathode. Si une grande quantité d'énergie (non pas nécessairement le nombre) des rayons cathodiques est détournée de ce côté, nous devons faire une correction dans nos résultats. Mais le sujet entier de la dispersion des rayons cathodiques de vitesse s'étendant de 6×10^9 à 10^{10} cm/sec, n'a jamais été étudiée quantitativement. Des mesures ont été faites seulement pour les rayons B[1], où dans quelques cas 70 pour 100 de faisceau incident était réfléchi, et pour des rayons cathodiques de vitesse de 1000 volts ou moins[2], où on n'a pas trouvé de rayons réfléchis de vitesse supérieure à 25 volts[3].

On pourrait, comme Sir J. J. Thomson me l'a suggéré, faire l'anticathode d'une feuille métallique sous la forme d'un cylindre de Faraday de façon à garder tous les rayons cathodiques. Mais un tel cylindre soustendrait un angle si grand à la hauteur de la fenêtre que le cône émergent de rayons rencontrerait les parois du cylindre d'ionisation avant d'être complètement absorbé par le gaz contenu.

Evidemment le cylindre de Faraday doit être extrêmement petit. Une surface de suie ou de noir de platine peut être considérée comme une collection de cylindres de Faraday imparfaitement formés et on pourrait s'attendre à ce qu'une réflexion moindre fût obtenue avec de telles surfaces comparativement avec des surfaces polies.

Pour vérifier ce point on enlevait le cylindre d'ionisation et la fenêtre et on leur substituait un tube de laiton muni de deux diaphragmes et d'un cylindre de Faraday (fig. 6). Le nombre de rayons cathodiques

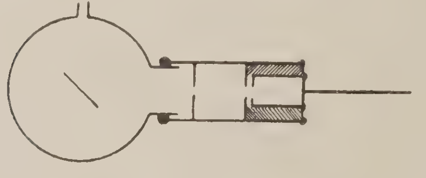


Fig. 6.

réfléchis pénétrant dans ce cylindre était déterminé comme fraction du nombre de rayons primaires tombant sur l'anticathode. Connaissant alors l'angle solide du cône de rayons réfléchis pénétrant dans le cylindre de Faraday on pouvait calculer le pourcentage de rayons réfléchis dans toutes les directions.

Un petit barreau aimanté était placé auprès du cylindre de Faraday de façon que seuls les rayons réfléchis plus rapides pussent attendre ce cylindre.

Les résultats sont représentés dans le tableau II. La colonne 4 contient les nombres de la colonne 3 exprimés en pour cent de ceux de la colonne 2.

Tableau II.

Radiateur.	Rayons réfléchis en pour cent des rayons incidents.		Pour cent échappant au champ magnétique.
	Sans aimant.	Avec aimant.	
Graphite	60	12.0	20.0
Suie.	46	3.8	8.25
Platine	87	35.0	40.2
Noir de platine	73	9.0	12.3

Il apparaît ainsi que la suie ne réfléchit qu'environ deux cinquièmes des rayons rapides comparativement au graphite, tandis que du noir de platine les rayons rapides ne constituent que 30 pour 100 de ceux provenant du platine poli. Il résulte que ces matières poreuses employées comme anthicathodes donnent une approximation plus grande de la véritable forme de la courbe d'énergie de rayons X que cela ne peut être obtenu avec le graphite ou le platine poli.

Le cylindre d'ionisation fut alors remis en place et rempli de vapeur d'iodure de méthyle.

Pour différentes vitesses des rayons cathodiques l'ionisation due aux rayons Röntgen a été déterminée avec quatre anticathodes. En comparant les courbes on a trouvé que les résultats pour le platine et le noir de platine étaient identiques, comme aussi ceux pour le graphite et la suie.

Ce résultat remarquable montre du moins que les rayons cathodiques réfléchis ne doivent porter que quelques pour cent de l'énergie des rayons cathodiques incidents, sinon les énergies des rayons Röntgen émis ne seraient pas identiques pour les anticathodes selon qu'elles sont polies ou à surface finement divisée.

Comme aucune autre source d'erreur expérimentale paraissait maintenant probable, on a entrepris la dernière partie en comparant l'énergie d'ionisation des rayons Röntgen émis par une anticathode à l'énergie des rayons cathodiques tombant sur cette anticathode.

Expériences finales.

Des résultats ont été obtenus avec des anticathodes de rhodium, d'argent et d'aluminium et des courbes préliminaires ont été tracées pour le cuivre.

Comme les résultats numériques ont été calculés à partir de la courbe obtenue pour le rhodium, on peut faire un petit nombre de remarques concernant la façon dont se comporte cette anticathode. Le rhodium

1. Kovarik, *Phil. Mag.*, **30** (1910) 849-866.
2. Lenard, *Ann. de Phys.*, **15** (1904) 485; von Baeyer, *Verh. d. phys. Ges.*, **10** (1908) 96 et 953; Gehrts, *Ann. d. Phys.*, **15** (1911) 995.
3. Le terme « rayon cathodique de vitesse de *n* volts » signifie un électron dont la vitesse est telle qu'il acquerrait en voyageant sous une différence de potentiel de *n* volts.

n'est pas facilement oxydable de telle sorte qu'on peut être sûr que les rayons cathodiques ne sont pas absorbés dans une pellicule d'oxyde. De plus nous pouvons obtenir deux rayonnements caractéristiques du rhodium. L'un est celui prévu quand la vitesse des rayons cathodiques excède 2.6×10^9 cm/sec., mais il est très facilement absorbé et ne transporte que peu d'énergie. L'autre est celui qui apparaît quand la vitesse des rayons cathodiques dépasse 10^{10} cm/sec. Cette vitesse n'était pas atteinte dans les expériences et ainsi le second rayonnement caractéristique ne s'est pas présenté.

Dans la figure 7 on a les ionisations relatives dues aux rayons Röntgen par unité de rayonnement cathodique quand on emploie des rayons cathodiques de différentes vitesses. Les courbes pour l'argent et l'aluminium sont la moyenne de quatre séries de mesures; pour le rhodium on a pris huit séries de mesures, tandis que la courbe pour le cuivre est simplement un résultat préliminaire.

On verra que lorsque les rayonnements caractéristiques ne sont pas excités, l'énergie des rayons Röntgen est proportionnelle à la quatrième puissance de la vitesse des rayons cathodiques qui les ont créés.

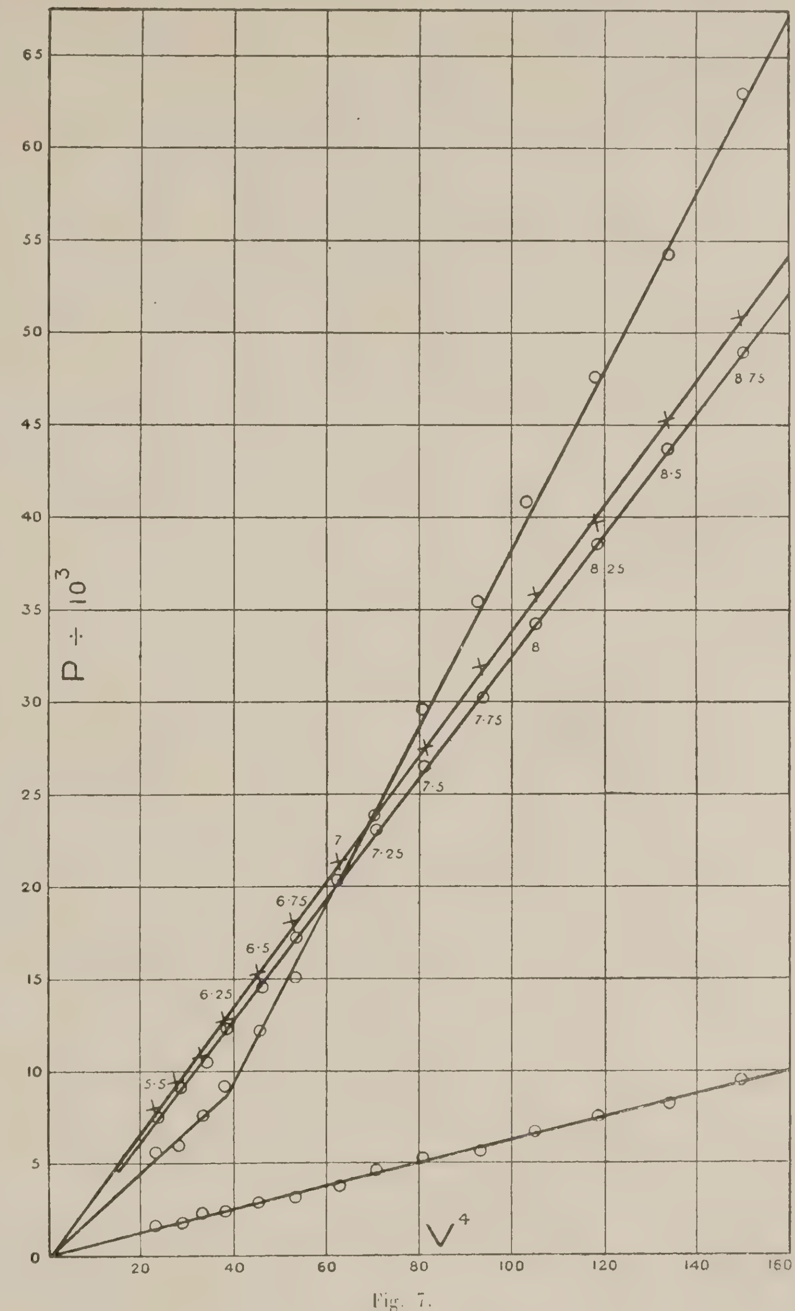


Fig. 7.

Avec le cuivre le même résultat est considéré comme bon tant que les rayons dépassent une vitesse de $6{,}25 \times 10^9$ cm/sec; puis la courbe s'incurve brusquement par suite de la présence de la radiation caractéristique.

Nous allons calculer maintenant les valeurs absolues. De la figure 7 nous voyons que quand $V = 10^{10}$ cm/sec, la résistance de compensation P doit être 82.400 ohms pour une anticathode de rhodium. La résistance Q était alors 5.57×10^{10} ohms. Par conséquent,

$$\frac{\text{Courant d'ionisation due au pinceau de rayons X}}{\text{Courant cathodique}} = \frac{82\,400}{5.57 \times 10^{10}} = 1.48 \times 10^{-6}.$$

Diamètre de la fenêtre mince $= 0{,}0392$ cm.

Distance de la fenêtre à l'anticathode $= 6{,}94$ cm.

Donc

$$\frac{\text{Angle solide du pinceau de rayons X}}{4\pi} = \frac{\pi\,(0{,}0196)^2}{(6{,}94)^2\,4\pi} = 1{,}99 \times 10^{-6}.$$

Par conséquent si nous supposons que les rayons X sont émis uniformément dans toutes les directions :

$$\frac{\text{Courant d'ionisation totale due aux rayons X}}{\text{Courant cathodique}} = \frac{1.48 \times 10^{-6}}{1.99 \times 10^{-6}} = 7,422 \times 10^{-1} = 60,1\ \beta^4,$$

où β = fraction de la vitesse de la lumière.

Puisque les nombres pour l'argent et l'aluminium sont grossièrement comme les poids atomiques, et comme Kaye [1] a trouvé que le même résultat s'applique à un très grand nombre d'éléments, nous pouvons prendre pour règle de travail

$$X = 0.58\ A\beta^4$$

où X = courant d'ionisation totale due aux rayons X par unité de courant cathodique.

A = poids atomique du radiateur.

Cette relation n'a lieu que pour les cas où les rayonnements caractéristiques ne sont pas excités.

Energie des rayons X. — Le dernier point consiste à déterminer combien les rayons X possèdent d'énergie relativement à l'énergie des rayons cathodiques primaires.

Supposons que X ait la même signification que plus haut et que N désigne le nombre de paires d'ions qui seraient produits par les rayons cathodiques primaires. C'est par conséquent, aussi le rapport du courant d'ionisation dû aux rayons cathodiques par unité de courant cathodique.

Nous prendrons alors la fraction X/N comme fraction de l'énergie des rayons cathodiques qui apparaît sous forme de rayons X. Cette hypothèse est-elle justifiable? Si les rayons X étaient d'abord transformés en rayons cathodiques, comme c'est le cas quand l'air est ionisé, conformément aux expériences de Wilson [2], et si aucune perte d'énergie n'accompagnait une telle transformation, les ionisations relatives seraient réellement une mesure des énergies relatives.

L'auteur cependant a trouvé [3] que dans l'ionisation des vapeurs et des gaz SeH_2, AsH_3, Ni $(Co)_4$, une ionisation directe est produite en plus de l'ionisation indirecte par la production intermédiaire de rayons cathodiques. Probablement cet effet direct ne se produit que quand le gaz ionisé a son rayonnement caractéristique fortement excité.

Si une ionisation directe est aussi produite dans CH_3I des ionisations ne sont pas nécessairement une mesure des énergies relatives. Néanmoins, la considération d'autres résultats conduit à la conclusion que la proportionnalité a lieu même dans de tels cas. Ainsi Kleeman [4] a trouvé qu'une ionisation directe a lieu avec les rayons γ, et cependant le nombre relatif d'ions produit par les rayons α β et γ demeure remarquablement constant lorsqu'on passe d'un gaz à l'autre [1]. Barkla [2] a trouvé une proportion analogue pour les rayons cathodiques et les rayons X dans les cas du H^2S et SO^2. Par conséquent, nous pouvons admettre la même proportionnalité dans les expériences présentes.

Il n'y a pas de données relativement au nombre total d'ions produits dans CH_3I par les rayons cathodiques. Nous pouvons pourtant calculer ce nombre pour l'air, et pour le présent nous admettrons que le même nombre serait produit dans CH_3I. Glasson [3] a trouvé que le nombre d'ions d'un signe produits par centimètre dans l'air pour des rayons cathodiques homogènes varie en raison inverse de l'énergie E des rayons, ou

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \frac{a}{E} \qquad (1)$$

Quand $E = \frac{1}{2}$ masse de l'électron $\times (4,7 \times 10^9)^2$, et trouvait $\partial N/\partial n = 1140$ pour l'air à température et pression normales. On tire $a = 1055 \times 10^{-3}$.

Whiddington [4] a trouvé que la loi de diminution d'énergie de particules cathodiques par leur passage dans l'air est donnée par la relation

$$-\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{1.75 \times 10^{-15}}{E} \qquad (2)$$

D'où le nombre total de paires d'ions est

$$N = \int \frac{\partial N}{\partial x} \partial x = \int \frac{a}{E} \partial x \qquad (3)$$

Par conséquent, en éliminant ∂x entre (2) et (3) et remplaçant dans la valeur de a.

$$N = \frac{1\ 055 \times 10^{-3}}{1.75 \times 10^{-15}} E = 2.28 \times 10^5\ \beta^2,$$

Si β égale la vitesse des rayons cathodiques exprimée comme fraction de la vitesse de la lumière. D'où

$$\frac{\text{Energie du rayonnement X}}{\text{Energie du rayonnement cathodique}} = \frac{X}{N} = \frac{0.58\ A\beta^2}{2.28 \times 10^5} = 2.54 \times 10^{-4} A\beta^2 \qquad (4)$$

Par exemple, si un radiateur en platine est excité par des rayons cathodiques de vitesse 10^{10} cm/sec,

$$A = 195,\ \beta = \frac{1}{3}, \quad \text{donc} \quad \frac{X}{N} = 5,51 \times 10^{-3}$$

1. Kaye, *Phil. Trans.*, **209**, 123-151.
2. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, **87** (1912).
3. Beatty, *Proc. Roy. Soc.*, **85** (1911).
4. Kleeman, *Proc. Roy. Soc.*, **82** (1909).

1. Kleeman, *Phil. Mag.*, (1907) 631.
2. Barkla, *Phil. Mag.*, **23** (1912) 317-333.
3. Glasson, *Phil. Mag.*, **22** (1911) 647-656.
4. Whiddington, *Proc. Roy. Soc.*, **86** (1912).

c'est l'énergie des « rayons X indépendants »[1], les rayons X caractéristiques, qui seraient excités dans cet exemple, augmenteraient l'énergie totale émise.

Recherches antérieures.

Wien[2], en 1905, a étudié la question de l'énergie transportée par les rayons X. Il employait un tube à rayons X à anticathode de platine, et utilisait une différence de potentiel constante entre la cathode et l'anode de 58 700 volts. Il mesurait l'énergie des rayons X en se servant à la fois d'un bolomètre et d'une pile thermique. La méthode du bolomètre donnait $X/N = 0{,}00109$; la pile thermique donnait 0,00155. En calculant les valeurs qui seraient données par l'équation 4, nous avons $A = 195$ $\beta = -0{,}467$. Par conséquent

$$\frac{X}{N} = 12 \times 10^{-5} \qquad (5)$$

Mais les rayons cathodiques dans l'expérience de Wien étaient hétérogènes, si bien que l'énergie du faisceau devait correspondre à un potentiel inférieur à 58 700 volts. L'auteur a trouvé qu'avec de tels potentiels élevés le courant principal de rayons cathodiques à une vitesse correspondant à environ deux tiers du potentiel tel qu'il est donné par l'étincelle de l'éclateur. Quand les rayons cathodiques sont déviés pour donner un spectre magnétique, la bande lumineuse sur l'écran de willémite est discontinue, les discontinuités correspondant aux oscillations de la décharge à chaque rupture du courant primaire dans la bobine. Cinq ou six de ces oscillations peuvent ordinairement être reconnues par le spectre de la cathode lumineuse, la vitesse des rayons diminuant avec chaque oscillation successive. D'une étude sur les rayons cathodiques hétérogènes, analysés suivant cette méthode, l'auteur conclut que le nombre de la formule (5) doit être divisé par six pour correspondre aux conditions de l'expérience de Wien. On a

$$\frac{X}{N} = 2 \times 10^{-5}.$$

C'est encore une valeur plus élevée que les résultats de Wien, mais la tolérance pour l'absorption des rayons mous dus au verre peut amener les deux valeurs à être voisines. Évidemment, on ne peut pas corriger l'absorption de ces rayons mous en déterminant l'absorption due à une seconde pièce de verre.

Whiddington[1] a trouvé que l'énergie des rayons X provenant d'une anticathode d'argent variait à peu près comme la quatrième puissance de la vitesse des rayons cathodiques. Il décrit l'expérience de la façon suivante :

« La première expérience avait pour but de voir comment l'énergie (E_p) primaire actuelle du rayonnement Röntgen, passant à travers W dépendait de la vitesse v des rayons cathodiques frappant l'anticathode. A cet effet, le radiateur R était remplacé par la chambre d'ionisation I. Après correction des valeurs observées des courants d'ionisation pour les variations des coefficients d'absorption des rayons Röntgen, avec v, il résulte que E_p (par unité de courant cathodique) est presque proportionnel à v^4 ».

Dans un mémoire ultérieur, on discutera les résultats décrits ici concernant leur rapport avec des théories de la méthode de transport de l'énergie du rayon cathodique au rayon X.

C'est pour moi un grand plaisir de reconnaître la bonté que sir J. J. Thomson m'a continuellement prodiguée pendant ce travail.

[Manuscrit reçu le 31 Janvier 1914].

1. Beatty, *Proc. Roy. Soc.*, **87** (1912).
2. Wien, *Ann. d. Phys.*, **5** (1906) 991-1007.
1. Whiddington. *Proc. Roy. Soc.*, **85** (1911) 328.

Sur une relation entre l'absorption de l'atmosphère et la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée par le ciel

Par A. BOUTARIC

[Faculté des Sciences de Montpellier. — Laboratoire de physique].

I. — *Introduction.*

1. — On désigne sous le nom de *constante solaire* la quantité de chaleur reçue du Soleil, à sa distance moyenne de la Terre et sous l'incidence normale, par l'unité de surface d'un corps de pouvoir absorbant égal à l'unité qui serait situé à la limite extrême de notre atmosphère.

Il n'est pas probable que la quantité ainsi définie soit une constante. Du moins, rien n'autorise à le penser. Et même dans des expériences récentes, Abbot et Fowle[2] semblent avoir réussi à mettre

2. *Astroph. Journ.*, **33** (1911) 191.

en évidence des variations périodiques atteignant 8 pour 100.

Mais ces variations sont en général complètement masquées, à la surface du globe, par l'influence, beaucoup plus considérable, des changements continuels dont l'atmosphère est le siège (variations de la quantité de vapeur d'eau et des autres substances qui absorbent la radiation solaire, variations dans l'état de condensation de ces substances, influence des poussières, etc.).

L'étude des variations du pouvoir absorbant de notre atmosphère, plus directement abordable à l'observation, est, pour la météorologie et la physique du globe, d'un intérêt au moins aussi grand que la détermination de la constante solaire.

J'ai tenté d'aborder cette étude dans un cas particulier. Je me suis proposé de rechercher s'il n'existerait pas une relation entre le pouvoir absorbant de l'atmosphère et la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée par le ciel.

L'existence possible d'une relation entre la polarisation atmosphérique et l'intensité de la radiation solaire à la surface du sol a été plusieurs fois soupçonnée[1]. Ceux qui se sont occupés d'actinométrie ont depuis longtemps remarqué que pour obtenir de bonnes déterminations de la constante solaire, il fallait opérer sur des journées où la polarisation atmosphérique ait une valeur élevée[2].

Mais, à ma connaissance, aucune étude systématique n'a été entreprise jusqu'ici. C'est cette lacune que j'ai essayé de combler en mettant à profit les conditions climatériques de Montpellier, particulièrement favorables à ce genre de recherches.

II. — *Méthodes et appareils de mesure.*

2. — J'ai mesuré, aussi souvent que l'ont permis les conditions atmosphériques : 1° la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée par le ciel, dans le vertical du Soleil, et à 90° (c'est la région du ciel où la proportion de lumière polarisée est maxima) ; 2° l'intensité calorifique de la radiation solaire aux diverses heures de la journée.

Pour les mesures polarimétriques, j'ai utilisé le photopolarimètre de Cornu[3]. C'est un instrument d'un maniement commode et d'une grande sensibilité. Il permettrait aisément d'atteindre une précision de l'ordre du millième, si les conditions atmosphériques demeuraient parfaitement constantes[1]. En réalité, les variations accidentelles que suffisent à provoquer des traces de fumées ou des buées totalement invisibles, rendent un peu illusoire une telle précision.

1. J. Mascart, *Rev. gén. des Sciences* **21** (1910) 908.
2. L'emploi du polarimètre et du cyanomètre devient précieux et permet de s'assurer des bonnes conditions des observations ; le cyanomètre doit accuser une coloration du ciel d'un bleu profond et très peu lumineuse, le polariscope un degré de polarisation très élevé qui peut atteindre 0,80. (A. Crova, *Rapports présentés au Congrès international de physique*, **3** (1900) 402.)
3. Cornu, *Assoc. franç. pour l'Avanc. des Sciences*. Congrès de la Rochelle (1882) et de Limoges (1890).

Les mesures d'intensité calorifique de la radiation solaire ont été effectuées à l'aide du pyrrhéliomètre à compensation de Knut Angström[2].

Je rappelle ici le principe de cet instrument. Deux lames noircies identiques A et B (fig. 1) sont placées côte à côte. L'égalité de leurs températures peut être constatée à l'aide de pinces thermo-électriques. Un galvanomètre relié aux pinces est au zéro quand les températures des lames sont les mêmes.

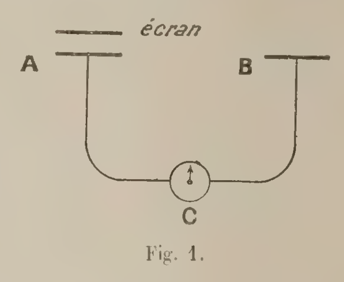


Fig. 1.

L'une des lames, A, par exemple, est exposée au rayonnement solaire, tandis que l'autre, B, est ombragée. Dans la lame B, on fait passer un courant électrique qui l'échauffe et dont on fait varier l'intensité jusqu'à ramener au zéro le galvanomètre. A ce moment, l'équilibre de température étant réalisé entre les deux lames, on écrit que l'énergie fournie par le courant à la lame B, I^2R, est égale à l'énergie reçue du Soleil par la lame A.

L'appareil que possède l'Institut de physique de l'Université de Montpellier, et dont je me suis servi, a été construit par la maison Rose, d'Upsal, et étalonné par Angström lui-même. L'intensité calorifique de la radiation solaire, exprimée en calories-grammes par minute et par centimètre carré, est donnée par la formule

$$q = 15{,}5\, I^2,$$

l'intensité I étant évaluée en ampères. Pour la mesure de cette intensité, j'ai utilisé un ampèremètre de précision de Siemens et Halske.

3. — L'appareil d'Angström, d'un usage aujourd'hui assez répandu, a été l'objet d'un certain nombre de critiques.

a) Une objection très sérieuse a été faite par Abbot au principe même de la méthode. La lamelle exposée est chauffée par devant, la lamelle ombragée est chauffée de part et d'autre, de telle sorte que : 1° la lamelle exposée est en réalité plus chaude que la lamelle ombragée, bien qu'ayant la même influence sur la pile thermo-électrique ; 2° la lamelle exposée perd plus que l'autre par convection et rayonnement. Cette dissymétrie a pour effet de rendre trop faibles les indications de l'instrument.

1. A. Boutaric, *Bull. Acad. roy. de Belgique* (1913) 465.
2. Knut Angström, *Nova Acta regiæ Soc. Scient. Upsal.*, III-20 et IV-1.

D'après Abbot, pour rendre correctes les mesures il faut multiplier par le facteur *constant* 1,092 les nombres fournis par le pyrhéliomètre d'Angström.

Aussi bien, pour l'étude que j'avais en vue, il importait surtout d'avoir des mesures relatives comparables. Je n'ai donc pas eu à tenir compte de la correction indiquée par Abbot.

b) Les pinces thermoélectriques appuient sur les lames, mais en sont séparées par un isolant électrique, un morceau de papier de soie imbibé de gomme laque. C'est là un processus qui semble mal défini. Et si les deux soudures du couple ne sont pas rigoureusement identiques, il n'est plus vrai d'écrire que le nombre de watts dépensés par le courant dans l'une des lames mesure l'énergie du rayonnement solaire reçu par l'autre.

Cette objection a été formulée notamment par MM. G. Millochau et C. Féry [1], qui ont proposé la méthode de correction suivante :

« Un actinomètre thermoélectrique est analogue à une balance dont les deux bras seraient inégaux. Le moyen le plus simple de faire une mesure exacte dans ces conditions est d'avoir recours à une méthode de double pesée.

« On fera donc agir sur une des deux soudures, disposée à cet effet, le courant électrique, ce qui permettra de tracer la courbe d'étalonnage de l'instrument, relié à un millivoltmètre de sensibilité convenable, et, au moyen de l'observation, lorsque la même soudure sera exposée au rayonnement solaire, une simple lecture sur le cadran du millivoltmètre indiquera l'énergie électrique et, par conséquent, le nombre de calories qui mesurent le rayonnement solaire. Toutes les conditions étant les mêmes, cette méthode de substitution ne soulève aucune objection. »

La remarque qu'il est difficile d'admettre l'identité absolue des deux soudures est parfaitement fondée. Mais la méthode que proposent MM. Millochau et Féry ne me semble pas offrir de sérieuses garanties. D'abord un galvanomètre possède rarement une sensibilité constante pour toutes les déviations. De plus, et surtout, rien n'assure que la dissymétrie qui peut exister à un certain moment entre les deux soudures demeure constante. Si cette dissymétrie provient du papier qui n'isole pas thermiquement les deux lames de la même façon, on pourrait penser, en particulier, à une influence possible de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Et alors l'étalonnage effectué n'aurait aucune valeur [2].

4. — La méthode proposée par Angström, qui est une méthode de zéro, me paraît préférable. Elle nécessite seulement un galvanomètre sensible.

Voyons de quelle nature sont les causes d'erreur :

1° Si la conductibilité thermique du papier n'est pas la même pour les deux bandes, et, d'une façon générale, si les deux pinces ne sont pas identiques, de ce que le galvanomètre revient au zéro on ne peut plus conclure que les deux lames ont la même température. L'une d'elles peut conserver un léger excès ;

2° On peut avoir mal déterminé le zéro du galvanomètre. Dans ce cas encore, quand on revient à la position choisie comme zéro, l'une des lames est en réalité à une température plus élevée que l'autre.

Il est facile de montrer que les erreurs commises s'éliminent si l'on a soin d'exposer et d'ombrager alternativement les deux lames et de prendre la moyenne des deux déterminations.

Supposons, en effet, que le galvanomètre étant au zéro, l'une des lames, la lame B, par exemple, garde un certain excès de température θ sur la lame A.

Exposons la lame A au rayonnement solaire ; elle reçoit un flux w d'énergie sous l'influence duquel elle prend un excès de température t sur la température ambiante. Comme t est petit, on peut écrire

$$w = kt.$$

Faisons passer le courant dans la lame B de manière à ramener au zéro le galvanomètre : à ce moment, l'excès de température de la lame B sur la température ambiante est $t+\theta$; l'énergie fournie par le courant est donc

$$u = k(t+\theta).$$

Maintenant, inversons les deux lames. La lame B, identique à A, reçoit le rayonnement solaire et prend, par suite, le même excès de température t sur la température ambiante. Dans la lame A on fait passer le courant. Lorsque le galvanomètre est revenu au zéro et que l'équilibre est établi, la lame A conserve un excès $t-\theta$ sur la température ambiante. L'énergie fournie par le courant est donc

$$u' = k(t-\theta).$$

Le rayonnement solaire w est bien la moyenne des énergies calorifiques fournies successivement par le courant

$$w = \frac{u+u'}{2}.$$

1. *C. R. de l'Acad. des Sciences de Paris*, **146** (1908) 572.

2. Dans la même note, MM. Millochau et Féry décrivent un actinomètre qui constituerait un récepteur intégral (corps noir). Le principe de l'instrument est excellent. Celui-ci conviendrait parfaitement pour la mesure d'un flux constant d'énergie. Mais, de l'aveu même de MM. Millochau et Féry, l'actinomètre en question possède une inertie considérable. *L'équilibre met vingt-trois minutes à s'établir.* Autrement dit, l'indication de l'instrument donne la moyenne des énergies reçues pendant vingt-trois minutes.

Comme l'intensité de la radiation solaire varie très rapidement vers le lever et vers le coucher du soleil, que dans la journée elle est le siège de variations accidentelles incessantes, l'appareil de MM. Millochau et Féry ne me paraît guère propre à la mesurer. Voici d'ailleurs une opinion autorisée : « Les variations incessantes de l'intensité de la radiation solaire nous montrent que les déterminations actinométriques, pour être exactes, doivent être faites dans le moindre temps possible. » (Crova, *Ann. de Chim. et de Phys.*, VI-**14**, 143.)

Remarque. — Dans l'appareil que j'ai utilisé, l'énergie calorifique fournie par un courant d'intensité i est donnée par la formule

$$w = 15.5\, i^2.$$

D'où

$$w = \frac{w + w'}{2} = 15.5\, \frac{i^2 + i'^2}{2}.$$

En réalité, on peut prendre simplement

$$w = 15.5 \left(\frac{i + i'}{2} \right)^2.$$

L'erreur relative que l'on commet ainsi est négligeable. On a en effet

$$\frac{\Delta w}{w} = \left(\frac{i - i'}{i + i'} \right)^2$$

La différence entre les deux lectures i et i' n'a jamais dépassé deux unités pour une valeur moyenne de i et i' égales à 100 unités. D'où

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{4}{10.000}.$$

L'erreur est négligeable, eu égard à la précision que l'on peut attendre des mesures de l'énergie solaire.

En réalité, je faisais toujours trois mesures pour une détermination :

lame A ombragée : intensité : i_1 ;
» B » » i' ;
» A » » i_2.

Je prenais

$$w = 15.5 \left(\frac{\frac{i_1 + i_2}{2} + i'}{2} \right)^2$$

comme mesure de l'intensité calorifique du rayonnement solaire à l'époque T où la lame B était ombragée.

III. — *Observations.*

5. — Voici, résumées en quelques tableaux, les mesures de l'intensité du rayonnement solaire et de la polarisation atmosphérique pendant les journées que j'ai pu utiliser pour les comparaisons que j'avais en vue. Je n'ai conservé que les mesures faites pendant des journées où le ciel était absolument sans nuage.

Les heures H indiquent l'instant des mesures en temps solaire vrai[1]. Les intensités calorifiques de la

1. J'ai pu connaître l'heure avec une grande précision, grâce aux signaux radio-télégraphiques de la Tour Eiffel qui sont reçus quotidiennement au laboratoire de M. Meslin, directeur de l'Institut de physique de l'Université de Montpellier. Une correction très simple permet d'avoir l'heure locale.

Dates	H	I	H	P
14 mars 1912	8h50m	0.961	7h50m	0.74
—	9 41	1.207	8 10	0.725
—	11 10	1.298	11 45	0.69
—	13 20	1.245	13 00	0.67
—	14 40	1.117	14 00	0.62
15 mars 1912	8h 0m	0.898	8h 0m	0.64
—	9 0	0.967	9 0	0.62
—	10 0	1.145	10 0	0.62
—	11 0	1.255	11 0	0.62
—	12 0	1.229	12 0	0.61
—	13 0	1.105	13 0	0.61
—	14 0	1.128		
—	15 0	1.002		
—	15 52	0.725		
4 avril 1912	8h35m	1.225	8h20m	0.68
—	9 35	1.526	9 45	0.66
—	12 7	1.581	12 0	0.62
—	14 30	1.252	14 0	0.57
—	15 52	1.031	16 0	0.07
—	16 50	0.795		
8 avril 1912	8h40m	1.174	8h 0m	0.62
—	10 3	1.252	10 0	0.62
—	11 28	1.285	14 30	0.62
—	14 25	1.226	16 30	0.65
—	16 18	1.008		
—	16 47	0.876		
10 avril 1912	8h29m	1.278	8h 0m	0.66
—	9 51	1.556	10 0	0.66
—	11 30	1.581	16 0	0.65
—	14 30	1.255		
—	16 44	0.950		
14 avril 1912	8h40m	1.261	8h 0m	0.59
—	10 22	1.512	15 0	0.62
—	12 0	1.526		
—	15 42	1.148		
20 avril 1912	8h24m	1.008	7h50m	0.545
—	9 11	1.026	9 0	0.55
—	9 26	1.142	10 30	0.61
—	10 45	1.245		
—	11 55	1.250		
—	13 45	1.142		
21 avril 1912	8h15m	0.904	8h40m	0.44
—	8 44	0.944	10 15	0.40
—	9 58	0.968		
—	10 48	0.975		
2 mai 1912	8h57m	1.196	8h 0m	0.65
—	9 14	1.248	9 30	0.65
—	9 25	1.279	13 30	0.50 [illegible]
—	10 54	1.279	15 15	0.57
—	11 46	1.269	16 55	0.57
—	13 56	1.217	17 20	0.57
—	14 27	1.175		
—	15 24	1.100		
—	17 4	0.745		
—	17 19	0.659		
3 mai 1912	8h44m	1.207	8h 0m	0.62
—	9 4	1.219	10 0	0.62
—	10 4	1.259	13 0	0.65
—	11 32	1.315		
—	12 27	1.295		
—	13 39	1.285		
—	14 44	1.259		
—	17 11	0.950		

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
14 mai 1912	[illegible]	1.056	[illegible]	[illegible]
—	9 27	1.086	[illegible]	[illegible]
—	10 [illegible]	1.[illegible]	[illegible]	0.42
—	11 30	1.142		
—	[illegible]	1.049		
—	[illegible]	0.921		
—	[illegible]	0.[illegible]		
17 mai 1912	[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	9 4	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	10 [illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	[illegible] 19	1.412		
—	14 [illegible]	1.298		
—	[illegible]	1.285		
—	16 [illegible]	1.117		
—	17 [illegible]	1.[illegible]		
31 mai 1912	[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	14 [illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	16 [illegible]	0.[illegible]		
15 juin 1912	[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	0.61
—	11 2	1.[illegible]	15 [illegible]	[illegible]
—	12 16	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	14 [illegible]	1.[illegible]		
—	[illegible]	1.[illegible]		
—	16 [illegible]	1.[illegible]		
—	17 [illegible]	[illegible]		
16 juin 1912	[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	[illegible]	1.[illegible]	14 [illegible]	[illegible]
—	10 [illegible]	1.[illegible]		
—	11 2	1.[illegible]		
—	12 [illegible]	1.[illegible]		
—	14 [illegible]	1.[illegible]		
18 juin 1912	[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	10 [illegible]	1.[illegible]	[illegible]	0.67
	11 16	1.[illegible]	17 [illegible]	[illegible]
	12 2	1.[illegible]		
	[illegible]	1.[illegible]		
	14 18	1.[illegible]		
	[illegible]	1.[illegible]		
	16 [illegible]	1.[illegible]		
19 juin 1912	[illegible]	1.191	[illegible]	[illegible]
—	9 4	1.226	10 [illegible]	[illegible]
—	[illegible]	1.[illegible]	14 [illegible]	[illegible]
—	11 4	1.[illegible]	17 [illegible]	0.48
—	11 [illegible]	1.279		
—	14 14	1.[illegible]		
—	16 [illegible]	1.044		
—	16 [illegible]	0.[illegible]		
[illegible] juin 1912	[illegible]	1.014	[illegible]	0.31
	10 [illegible]	1.[illegible]		
	12 4	1.[illegible]		
	14 [illegible]	1.017		
	[illegible]	0.[illegible]		
25 juin 1912	[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	0.51
	[illegible]	1.[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	1.[illegible]		
	11 [illegible]	1.299		
	[illegible]	1.204		
25 nov. 1912	[illegible]	0.775	[illegible]	[illegible]
	10 14	0.951	10 15	[illegible]
	12 2	1.015	14 [illegible]	[illegible]
	14 [illegible]	0.[illegible]		
	14 [illegible]	0.[illegible]		

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
26 nov. 1912	9h 2m	[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	10 19	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	12 0	[illegible]	[illegible]	[illegible]
—	14 4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
4 déc. 1912	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	10 15	[illegible]	10 [illegible]	[illegible]
	12 17	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	14 19	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible] déc. 1912	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	10 [illegible]	0.[illegible]	10 [illegible]	[illegible]
	11 35	1.[illegible]	11 [illegible]	[illegible]
	14 [illegible]	0.[illegible]	14 0	[illegible]
[illegible] déc. 1912	[illegible]	0.617	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	0.[illegible]	10 [illegible]	[illegible]
—	10 11	0.[illegible]	12 [illegible]	[illegible]
	12 1	0.[illegible]	14 [illegible]	[illegible]
	14 [illegible]	0.[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	0.[illegible]		
10 déc. 1912	[illegible]	0.[illegible]	[illegible]	[illegible]
	10 [illegible]	0.[illegible]	12 [illegible]	[illegible]
	11 [illegible]	0.[illegible]	14 [illegible]	[illegible]
	14 11	[illegible]		
[illegible] déc. 1912	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	0.[illegible]	12 [illegible]	[illegible]
	11 [illegible]	0.[illegible]	[illegible]	[illegible]
	14 [illegible]	[illegible]		
[illegible] déc. 1912	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	11 [illegible]	0.[illegible]	10 0	[illegible]
—	[illegible]	[illegible]	15 0	[illegible]

radiation solaire sont exprimées en petites calories par centimètre carré et par minute. La polarisation P indique la proportion de lumière polarisée contenue dans le vertical du Soleil à 90°.

IV. — *Examen des résultats obtenus.*

6. — J'ai d'abord tracé les courbes horaires des calories, c'est-à-dire les courbes représentant l'intensité calorifique de la radiation solaire aux différentes heures de la journée [1].

J'ai porté sur un même graphique les courbes obtenues pour des journées peu éloignées. Dans ces conditions, les épaisseurs traversées aux mêmes heures sont très voisines et peuvent être considérées comme identiques. Les courbes permettent donc de comparer les intensités reçues pour des épaisseurs atmosphériques égales, et, par suite, de voir, qualitativement,

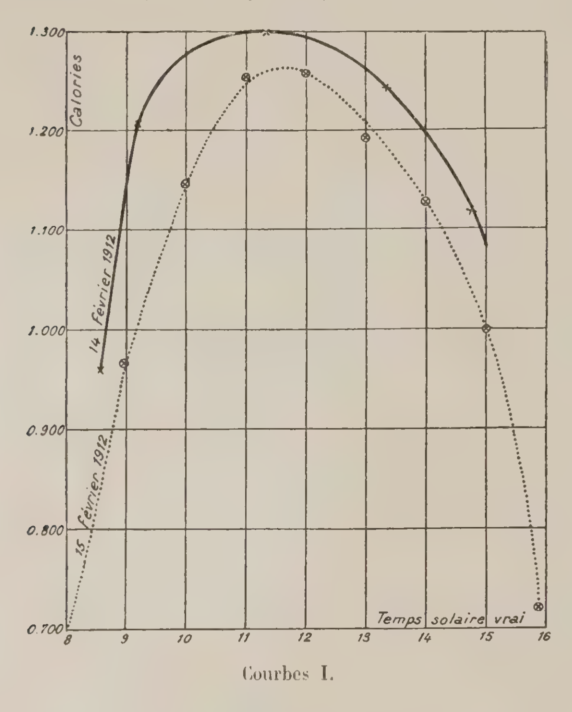
1. Suivant une remarque de Langley, reproduite par Crova (*Ann. de Chim. et de Phys.*, [VI-**14** 1888 547]), toutes les actions perturbatrices que l'atmosphère exerce sur l'intensité de la radiation tendent à la diminuer. Aussi peut-on considérer les dépressions des courbes comme des accidents passagers. Il vaut mieux attribuer une valeur prépondérante aux maxima de radiation. C'est ce que j'ai fait constamment.

D'ailleurs, ainsi qu'on pourra le constater à plusieurs reprises dans ce mémoire, de trop faibles valeurs de la radiation sont en général corrélatives d'une diminution brusque de la polarisation.

comment varie le degré de transparence de l'atmosphère pour ces journées rapprochées.

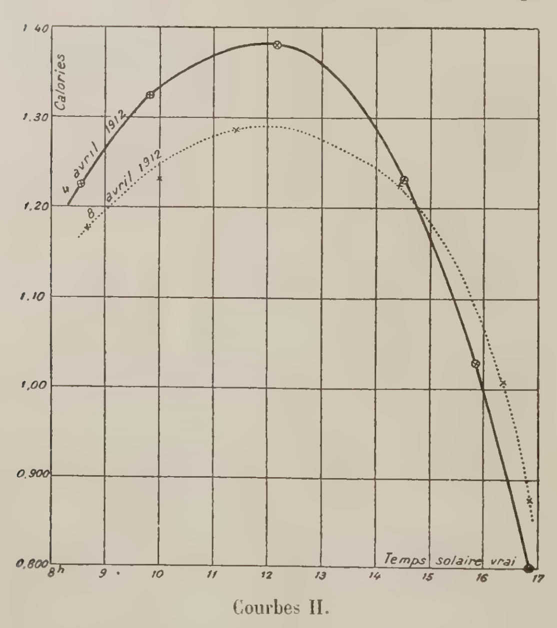
Voici quelques remarques que suggère l'examen de ces courbes :

Courbes I (*14 et 15 février*). — La courbe des ca-



Courbes I.

lories du 14 février est tout entière au-dessus de celle du 15 février. En même temps, si l'on se reporte aux tableaux du 14 et du 15 février, on voit que la polarisation a, le 14 février, une valeur nettement supé-

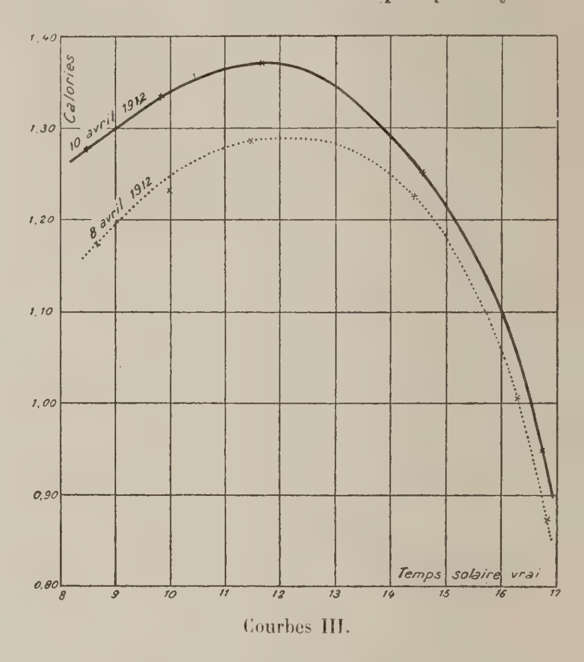


Courbes II.

rieure à celle qu'elle prend aux mêmes heures le 14 février.

La courbe du 14 février n'est pas symétrique par rapport à l'ordonnée de 12 heures; elle est très aplatie l'après-midi. Corrélativement on peut remarquer que la polarisation diminue régulièrement depuis le matin et est beaucoup plus faible à 14 heures qu'à 7 h. 30 m (0. 62 au lieu de 0.74).

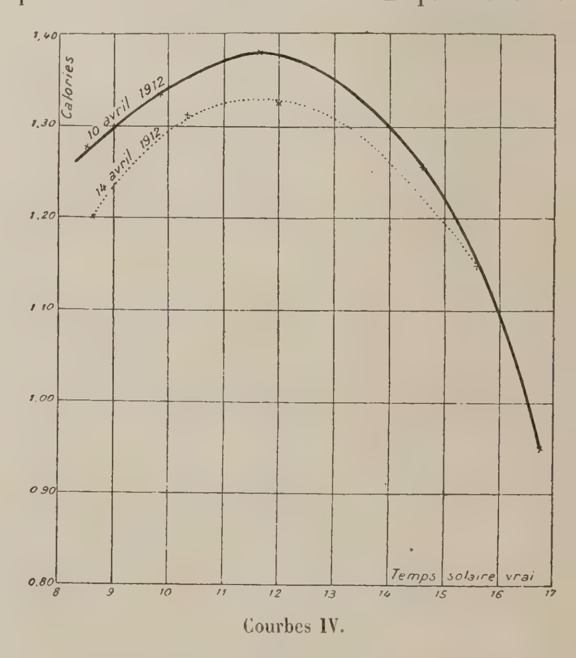
La courbe du 15 février est à peu près symétri-



Courbes III.

que. La polarisation conserve une valeur à peu près constante.

Courbes II (*4 et 8 avril*). — La courbe du 4 avril, d'abord très au-dessus de celle du 8 avril, la coupe et passe au-dessous vers 14 h. 30 m. La polarisation du



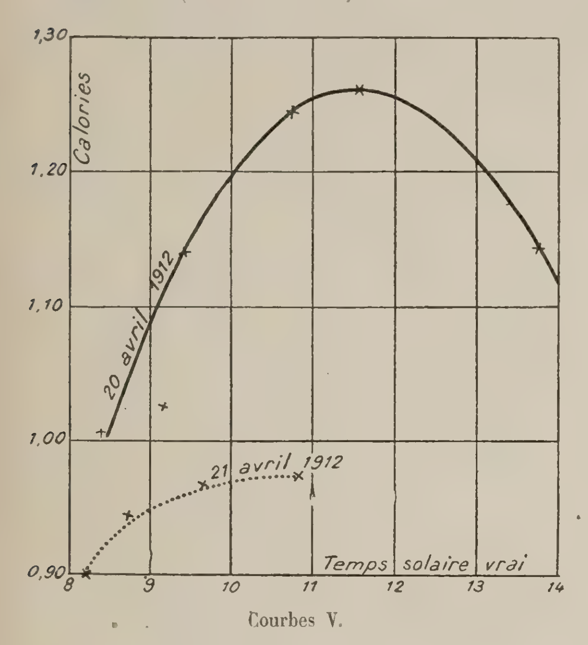
Courbes IV.

4 avril, d'abord supérieure à celle du 8, diminue et devient inférieure.

La courbe du 4 avril, qui correspond à des valeurs de la polarisation nettement décroissantes depuis le

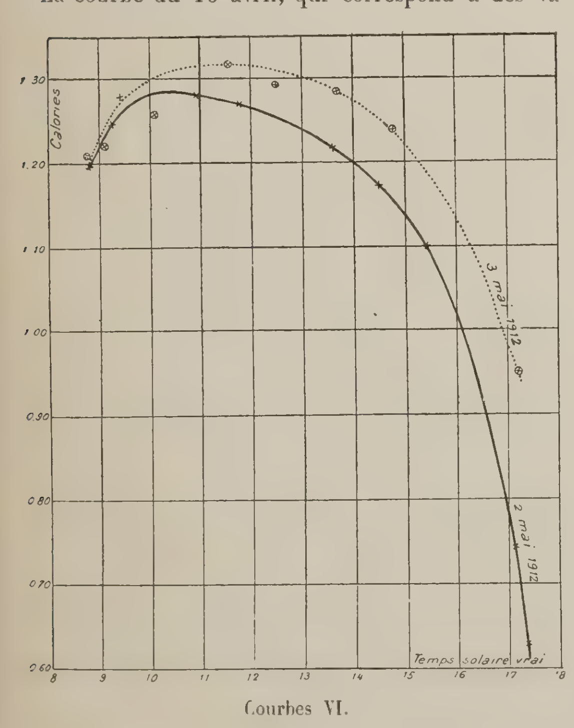
matin, est dissymétrique. Le 8 avril, la polarisation demeure constante et la courbe est approximativement symétrique.

Courbes III (*8 et 10 avril*). — La courbe du 10 avril, nettement au-dessus de celle du 8 avril dans la matinée, tend ensuite vers celle-ci. Les polarisations suivent des variations analogues.



Courbes V.

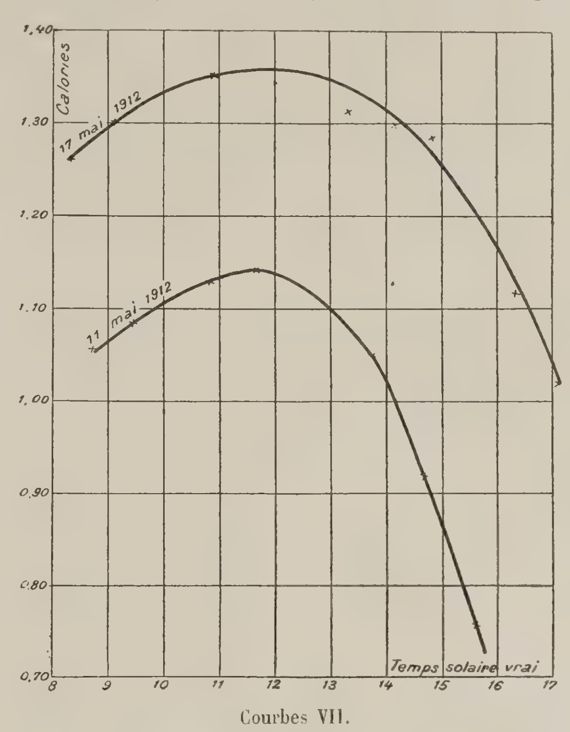
La courbe du 10 avril, qui correspond à des valeurs de la polarisation décroissantes depuis le matin, est dissymétrique.



Courbes VI.

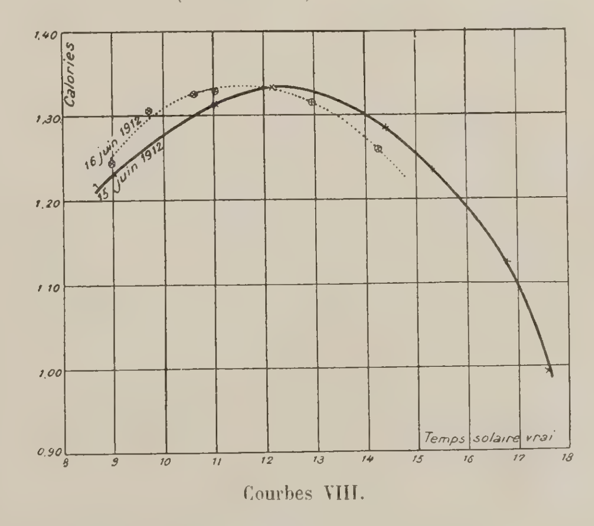
Courbes IV (*10 et 14 avril*). — La courbe du 14 avril est, dans la matinée, au-dessous de la courbe du 8 avril. Les deux courbes se rapprochent l'après-midi. Les polarisations, d'abord différentes, prennent des valeurs très voisines dans l'après-midi.

Courbes V (*20 et 21 avril*). — Le 21 avril, la polarisation a une valeur très faible. Aussi les quelques points que j'ai pu obtenir donnent-ils une courbe située bien au-dessous de la courbe du 20 avril. Vers 11 heures, le temps se couvre et il devient impossible de faire des mesures.



Courbes VII.

Courbes VI (*2 et 3 mai*). — La courbe du 2 mai coïncide presque, le matin, avec celle du 3 mai; l'après-midi, elle est nettement au-dessous. La polarisation du 2 mai, d'abord égale à celle du 3 mai, décroît et devient ensuite très inférieure.

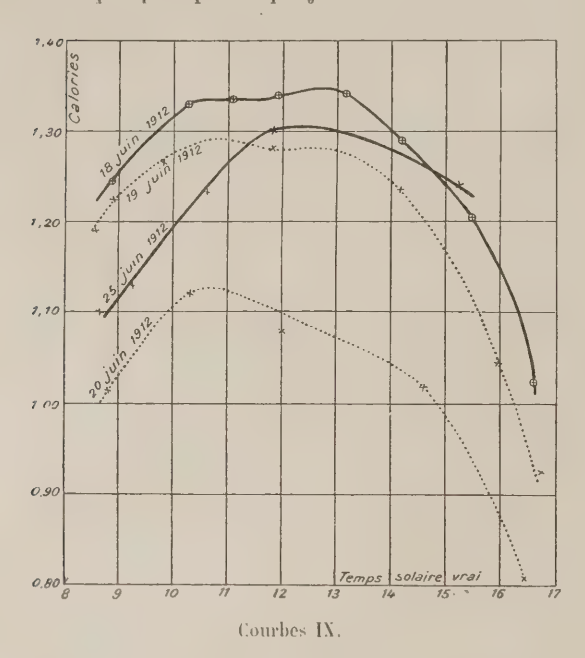


Courbes VIII.

La courbe du 2 mai est nettement aplatie l'après-midi.

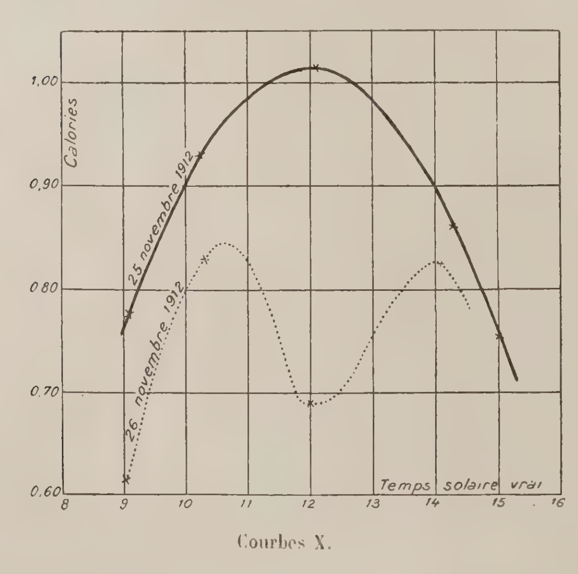
Courbes VII (11 et 17 *mai*). — La courbe du 11 mai se place bien au-dessous de celle du 17 mai. Les polarisations suivent des variations analogues.

Les quelques points que j'ai déterminés le 31 mai



Courbes IX.

dans l'après-midi se placent bien au-dessous de la courbe du 17 mai; corrélativement, la polarisation a une valeur très faible. Je n'ai pas représenté les points du 31 mai afin d'éviter les confusions avec ceux du 11 mai qui seraient très voisins. D'ailleurs, la com-

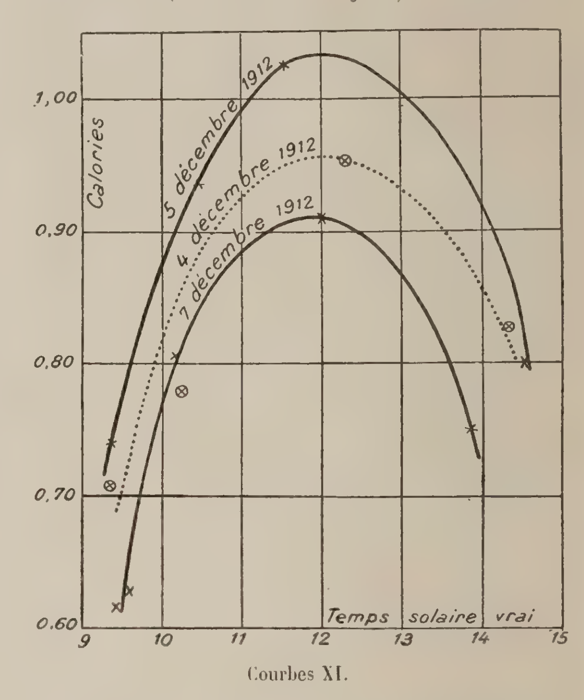


Courbes X.

paraison directe des courbes horaires du 11 mai et du 31 mai ne serait pas légitime, car les épaisseurs traversées, aux mêmes heures, ne sont plus comparables.

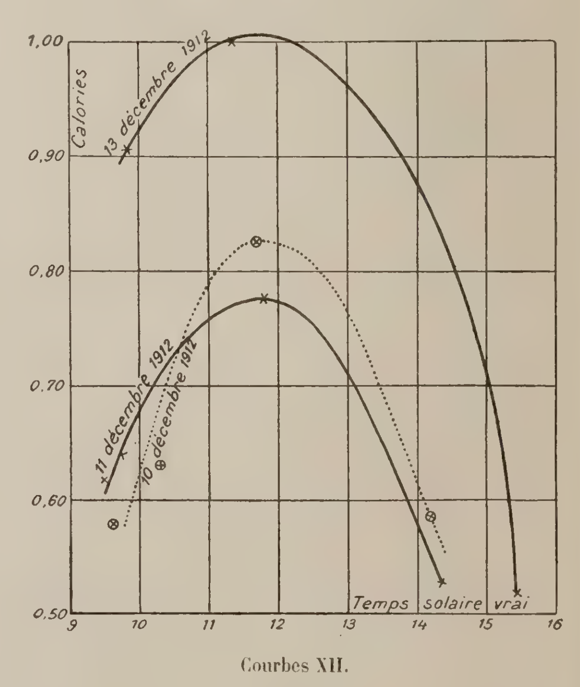
Courbes VIII (15 et 16 *juin*). — La courbe du 16 juin, d'abord au-dessus de celle du 15 juin, passe ensuite au-dessous. La polarisation du 16 juin, d'abord supérieure, devient inférieure à celle du 15 juin.

Courbes IX (18, 19, 20 et 25 *juin*). — Les courbes



Courbes XI.

se placent dans l'ordre des polarisations. A remarquer la courbe du 25 juin : la polarisation, d'abord inférieure à celle du 19 juin, devient supérieure; la



Courbes XII.

courbe des calories, d'abord au-dessous, passe au-dessus.

Courbes X (25 et 26 *novembre*). — Les courbes se placent dans l'ordre des polarisations.

A remarquer, le 26 novembre, le point déterminé

à 12 heures, qui est extrêmement bas. Il lui correspond une valeur très faible de la polarisation.

Courbes XI (4, 5 et 7 *décembre*).

Courbes XII (10, 11 et 13 *décembre*). — Les courbes se placent dans l'ordre des polarisations.

Une conclusion très nette se dégage des comparaisons précédentes : *Le pouvoir absorbant de l'atmosphère, pour des journées rapprochées, varie en sens inverse de la polarisation :* il augmente, par exemple, quand la polarisation diminue.

Ceci montre déjà l'importance, au point de vue de l'absorption atmosphérique, des modifications que révèle l'étude de la polarisation.

Ces modifications qui influent sur la polarisation sont-elles les seules importantes ? Rien n'est moins sûr. Dans tous les cas, les comparaisons précédentes ne permettent pas de l'affirmer. Elles portent sur des journées trop voisines. Et les causes susceptibles de faire varier le pouvoir absorbant de l'atmosphère sans influer sur la polarisation pourraient demeurer sensiblement identiques pour des journées voisines. En particulier, si la présence de substances ayant une absorption sélective joue un certain rôle dans l'absorption, il se pourrait que, pour des journées voisines, la proportion de ces substances dans l'atmosphère fût à peu près constante.

7. — Pour être absolument concluantes, les comparaisons devraient pouvoir porter sur toute une année. Mais alors on se heurte à une difficulté : quand on prend des journées éloignées entre elles de plus d'une semaine, la comparaison des courbes horaires n'indique rien de précis ; à la même heure, les épaisseurs atmosphériques traversées sont trop différentes.

J'ai, sur les diverses courbes horaires, relevé les ordonnées correspondant aux diverses heures de la journée et calculé les masses atmosphériques traversées à ces mêmes heures. Pour le calcul de ces masses, divreses formules peuvent être utilisées [1]. En réalité, les épaisseurs que j'ai eu à considérer n'ont iamais été bien grandes et toutes les formules donnent, dans ce cas, des résultats sensiblement concordants. J'ai mis à profit le tableau des épaisseurs horaires traversées pour chaque semaine à Montpellier, qui se trouve dans un mémoire de M. J. Loisel [2].

J'ai résumé les calculs en quelques tableaux. J'ai indiqué pour les différentes heures H, la polarisation P, la masse traversée ε et l'intensité calorifique I de la radiation.

J'ai omis volontairement dans ces tableaux la valeur de l'intensité à 12 heures. A cause de la dépression qui se produit toujours, à Montpellier, vers midi, cette valeur est mal déterminée et n'a pas de signification nette.

1. Rabau, *Actinométrie*, Gauthier-Villars, Paris, p. 20 ; 1877.
2. J. Loisel, *Thèse* n° 1294, Paris, p. 30 ; 1908.

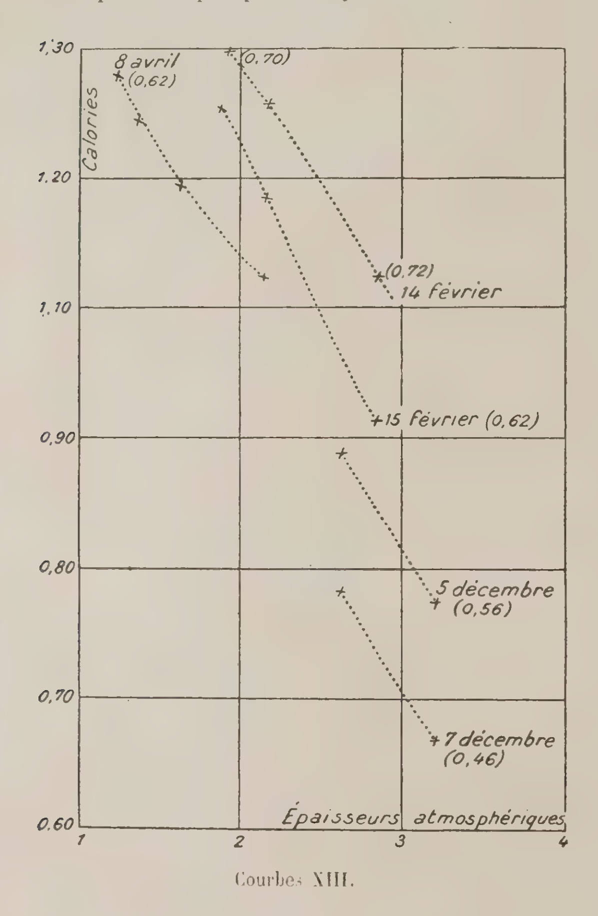
La dernière colonne contient la valeur d'un certain coefficient p qui peut servir à caractériser la transmissibilité de l'atmosphère et dont la signification sera précisée plus loin.

Dates.	H	P.	ε	I	p.
14 fév. 1912	9h 0m	0.72	2.85	1.125	0.65
	10 0	0.71	2.16	1.280	0.16 ?
	11 0	0.70	1.87	1.300	
	13 0	0.67	1.87	1.263	0.57
	14 0	0.62	2.16	1.200	0.53
	15 0	»	2.85	1.080	
13 fév. 1912	9h 0m	0.62	2.85	1.015	1.00
—	10 0	0.62	2.16	1.185	0.64
	11 0	0.62	1.87	1.255	
—	13 0	0.61	1.87	1.215	0.71
—	14 0	»	2.16	1.135	0.64
—	15 0	»	2.85	1.000	
8 avril 1912	8h 0m	0.62	2.16	1.125	0.40
—	9 0	»	1.64	1.195	0.50
—	10 0	0.62	1.38	1.245	
—	11 0	»	1.25	1.280	0.45
—	13 0	»	1.25	1.275	0.46
—	14 0	0.62	1.38	1.245	0.60
—	15 0	»	1.64	1.185	
—	16 0	0.63	2.16	1.065	
2 mai 1912	13h 0m	0.50 ?	1.16	1.240	0.70
—	14 0	»	1.26	1.200	0.58
—	15 0	0.57	1.47	1.136	0.72
—	16 0	0.57	1.87	1.020	1.25 (?)
—	17 0	0.57	2.72	0.780	
3 mai 1912	13h 0m	»	1.16	1.300	0.40
—	14 0	»	1.26	1.275	0.48
—	15 0	0.63	1.47	1.220	0.50
—	16 0	»	1.87	1.130	0.66
—	17 0	»	2.72	0.980	
11 mai 1912	13h 0m	»	1.14	1.100	1.60
—	14 0	»	1.24	1.020	2.08
—	15 0	0.41	1.43	0.860	
18 juin 1912	13h 0m	»	1.09	1.340	0.72
—	14 0	0.63	1.18	1.300	0.67
—	15 0	»	1.34	1.240	0.55
—	16 0	»	1.65	1.145	
19 juin 1912	13h 0m	»	1.09	1.290	0.84
—	14 0	0.57	1.18	1.245	0.86
—	15 0	»	1.34	1.170	0.94
—	16 0	»	1.65	1.040	
—	17 0	0.48	»	»	
5 déc. 1912	10h 0m	0.56	3.19	0.875	0.85
—	11 0	0.57	2.62	0.990	
—	13 0	0.57	2.62	1.005	0.60
—	14 0	0.59	3.19	0.920	
7 déc. 1912	10h 0m	0.46	3.19	0.770	0.96
—	11 0	0.46	2.62	0.885	
—	13 0	»	2.62	0.865	1.26
—	14 0	0.46	3.19	0.720	
—	15 0	0.45	4.80	0.460	1.57

J'ai représenté les intensités calorifiques I en fonction des masses traversées ε (courbes XIII et XIV). A cause de la dissymétrie des courbes horaires par rap-

port à l'ordonnée de midi, j'ai tracé deux séries de courbes, les unes relatives aux valeurs obtenues le matin, les autres aux valeurs obtenues l'après-midi.

Sur chaque graphique les courbes s'échelonnent bien, en général, dans l'ordre croissant des polarisations. Quand les polarisations sont les mêmes, les points se répartissent suivant une même ligne, même s'ils appartiennent à des journées éloignées : il en est ainsi, par exemple, pour les points du 8 avril et du



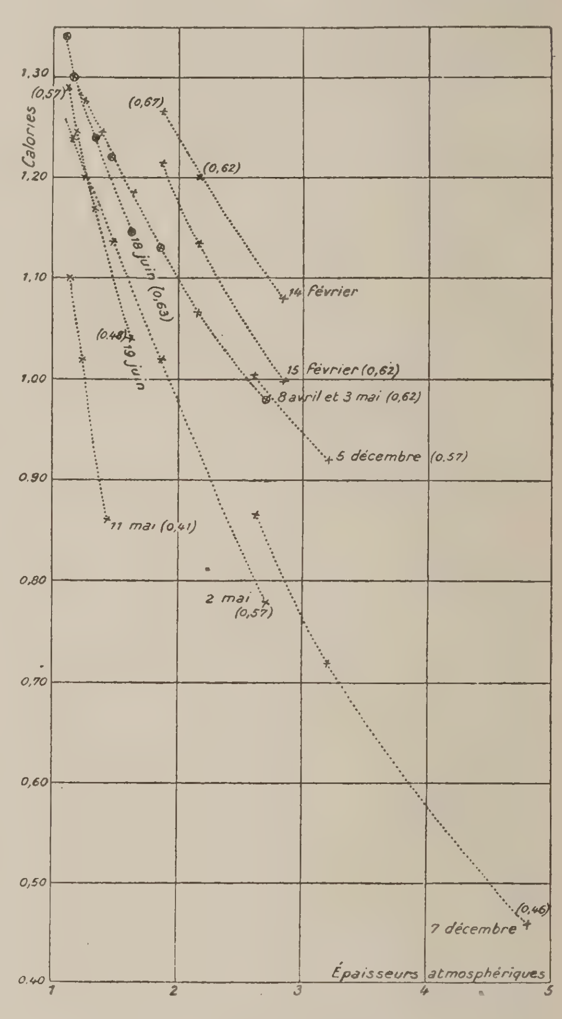
Courbes XIII.

3 mai, obtenus pour une même valeur 0,62 de la polarisation.

Il y a bien quelques anomalies. Les points du 15 février, obtenus pour la même valeur de la polarisation (0,62) que les précédents, ne sont pas sur la même courbe : ils sont nettement au-dessus. Les points du 18 juin (même polarisation : 0,65) sont légèrement au-dessous. Les points du 5 décembre et ceux du 2 mai (même polarisation : 0,57) sont sur deux lignes très éloignées.

D'abord, il faut remarquer que la valeur de la polarisation, inscrite en regard des courbes, n'est le plus souvent qu'une valeur moyenne. Rarement la polarisation garde une valeur bien constante pendant une demi-journée. Et comme, au moment où je faisais les déterminations, je ne pensais pas poursuivre aussi loin les comparaisons, je ne me suis peut-être pas toujours astreint à faire un nombre suffisant de mesures de la polarisation. La valeur indiquée pour la polarisation peut donc ne pas correspondre toujours très exactement à la valeur réelle de la polarisation au moment des mesures d'intensités calorifiques.

D'autre part, les considérations suivantes expliquent la plupart des anomalies. Admettons que Soleil rayonne dans l'espace de la même façon pendant



Courbes XIV.

l'année. L'énergie que reçoit 1 centimètre carré de la surface de la Terre varie en raison inverse du carré de sa distance au Soleil. Or, cette distance est plus grande le 8 avril que le 15 février, et le 18 juin que le 8 avril. Rien d'étonnant à ce que, pour des absorptions atmosphériques égales, l'intensité reçue soit plus grande le 15 février que le 8 avril ou le 3 mai, et plus grande le 8 avril que le 18 juin. La distance du Soleil est également plus grande le 2 mai que le 5 décembre et l'anomalie constatée sur ces journées est dans le sens prévu.

On trouve dans la *Connaissance des Temps* la valeur pour chaque jour, à midi moyen, du logarithme du rayon vecteur de la distance de la Terre au Soleil

(les distances sont exprimées en fonction du demi-grand axe de l'orbite terrestre).

Voici, dans le tableau ci-joint, les valeurs hebdomadaires moyennes de log r^2 [1].

Semaines.	log r^2.	Semaines.	log r^2.
1	1,98553	27	0,01446
2	$\bar{1}$,98554	28	0,01429
3	$\bar{1}$,98592	29	0.01389
4	1,98652	30	0,01335
5	1,98737	31	0,01265
6	1,98841	32	0,01172
7	$\bar{1}$,98957	33	0.01060
8	$\bar{1}$,99080	34	0,00937
9	$\bar{1}$.99236	35	0,00803
10	$\bar{1}$.99397	36	0,00654
11	$\bar{1}$,99562	37	0.00492
12	$\bar{1}$,99730	38	0,00325
13	$\bar{1}$,99903	39	0,00157
14	0,00085	40	$\bar{1}$,99983
15	0,00268	41	$\bar{1}$,99805
16	0,00424	42	$\bar{1}$,99630
17	0,00586	43	$\bar{1}$,99465
18	0.00743	44	$\bar{1}$,99306
19	0,00887	45	$\bar{1}$,99153
20	0.01013	46	$\bar{1}$,99010
21	0.01126	47	$\bar{1}$,98888
22	0,01228	48	$\bar{1}$,98782
23	0.01312	49	$\bar{1}$,98690
24	0,01372	50	$\bar{1}$,98615
25	0,01413	51	$\bar{1}$.98566
26	0,01439	52	$\bar{1}$,98540

Les ordonnées du 8 avril, pour être comparables à celles du 15 février, doivent être multipliées par le rapport $\frac{r^2}{r'^2}$. Ce rapport, calculé au moyen du tableau précédent, est égal à 1,03. En multipliant par 1,03 les ordonnées du 8 avril, on diminue beaucoup et on annule presque, en certains points, l'écart qui existe entre la courbe du 8 avril et celle du 15 février.

En multipliant par 1,027 les ordonnées du 18 juin, les points obtenus se placent très sensiblement sur les courbes du 8 avril et du 3 mai.

Pour pouvoir comparer les ordonnées du 2 mai et celles du 5 décembre, il faut multiplier par 1,05 les ordonnées du 2 mai. Même après cette correction, les courbes restent ici séparées.

Aussi bien, les mesures polarimétriques ne peuvent révéler que la présence des particules en suspension dans l'air. Le nombre et la grosseur de ces particules sont un des facteurs importants de la transparence de l'atmosphère. Mais il n'est pas probable que ce soit le seul. En particulier, l'eau, à l'état de vapeur, n'exerce aucune influence sur la proportion de lumière polarisée; elle produit cependant, dans l'infra-rouge, une action sélective qui ne peut être négligée. Or, la quantité de vapeur contenue dans l'atmosphère, en un lieu rapproché de la mer comme Montpellier, est généralement plus grande en mai qu'en décembre; et c'est probablement la raison de l'anomalie constatée entre la courbe du 2 mai et celle du 5 décembre.

8. — Un certain nombre de formules ont été proposées qui permettent de représenter, dans une même journée, la variation de l'intensité calorifique de la radiation I en fonction de la masse atmosphérique traversée ε. La formule indiquée par Crova [1] :

$$I = \frac{C}{(1+\varepsilon)^p}$$

est d'un emploi commode et donne de bons résultats. C désigne ce que l'on appelle la « constante solaire », et p, un coefficient qui dépend de l'absorption atmosphérique, croît avec elle et peut lui servir de mesure.

J'ai calculé ce coefficient pour chaque groupe de deux valeurs de I et de ε :

$$p = \frac{\log I' - \log I}{\log(1+\varepsilon) - \log(1+\varepsilon')}.$$

J'ai indiqué le résultat du calcul dans la dernière colonne des tableaux précédents.

Généralement, les valeurs de p augmentent quand la polarisation diminue. Pour des journées où les polarisations sont les mêmes, le coefficient p prend des valeurs voisines.

Ces résultats ne sont vrais qu'en gros. Il semble que les valeurs de p sont généralement plus faibles en hiver qu'en été. Ce phénomène pourrait sans doute être rattaché à l'influence de la vapeur d'eau. De nouvelles observations sont nécessaires.

V. — *Conclusions*.

L'étude précédente montre que, pour la majeure partie des radiations reçues du Soleil, l'absorption exercée par l'atmosphère est étroitement liée à la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée par le ciel [2].

Ce résultat confirme l'opinion actuellement admise que l'atmosphère agit plutôt par diffusion que par

1. Tableau dressé par M. Loisel, *loc. cit.*, p. 51.

1. Crova, *Ann. de chim. et de phys.* [VI-**14** (1888) 331].

2. L'absorption de l'atmosphère varie dans d'assez grandes limites, même pour des journées sans nuages, quand la polarisation varie. En opérant ainsi sur des journées où la polarisation a des valeurs différentes, il est probable que l'on doit obtenir des valeurs différentes de la « constante solaire ». Peut-être est-ce la raison des divergences notables entre les résultats obtenus par les divers savants sur la valeur de cette « constante ». C'est un point que j'ai l'intention d'approfondir.

absorption sélective. Lorsque l'atmosphère est parfaitement claire, c'est la diffusion sur les molécules elles-mêmes qui intervient, et la proportion de lumière polarisée est très forte. (Lord Rayleigh.) S'il y a des particules en suspension (vésicules d'eau, poussières, etc.), la polarisation diminue et l'absorption augmente[1].

L'absorption sélective ne paraît s'exercer que pour certaines portions du spectre bien déterminées : absorption de la vapeur d'eau dans une petite portion de l'infra-rouge, de l'oxygène dans l'extrême rouge, de l'ozone dans l'ultraviolet.

1. L'absorption dépend du *nombre* et surtout de la *grosseur* des particules en suspension. Si l'on produit dans une cuve à faces parallèles un précipité très fin de chlorure d'argent, on constate que l'absorption exercée sur la lumière croît avec le temps; la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée à 90° du rayon incident varie en sens inverse. Le poids du précipité produit demeurant constant, à mesure que les grains grossissent, l'absorption augmente et la polarisation diminue. D'ailleurs, cette expérience présente un certain nombre de particularités intéressantes sur lesquelles je me propose de revenir.

ANALYSES

Radioactivité

Sur la numération électrique des particules α. — Myssowsky (L). et Nestourkh (K). [*Journ. Soc. phys.-chim. russe*, **45** (1913) 149-173.] — Les auteurs ont reproduit le dispositif qui a servi à Rutherford et Geiger en 1908 pour mettre en évidence l'effet ionisant des particules α individuelles ; on se rappelle que la méthode consiste à faire entrer les particules dans un tube cylindrique contenant de l'air à pression réduite, à travers un orifice étroit recouvert de mica mince. Un fil isolé, tendu suivant l'axe du tube, est réuni à un électromètre ; le cylindre lui-même est chargé à un potentiel négatif presque suffisant pour produire une décharge par étincelle. Dans ces conditions, l'entrée d'une seule particule provoque une forte ionisation par choc, et l'électromètre dévie d'une quantité appréciable.

Les auteurs ont surtout porté leur attention sur les déviations qui se produisent, dans certaines conditions, en l'absence de la substance active qui émet les rayons α ; Rutherford et Geiger les appellent « natural disturbances » et disent que la difficulté principale de l'expérience consiste à faire en sorte qu'elles soient faibles par rapport aux déviations causées par les particules. Duane [*Rad.*, **7** (1910) 196] a signalé un effet analogue.

La grandeur et la fréquence de ces déviations parasites dépendent de la valeur du potentiel appliqué, des dimensions de la chambre d'ionisation et de l'état de sa surface interne. Si la surface est bien polie et le fil axial bien centré, on peut arriver à les rendre insensibles ; dans ces conditions, en augmentant graduellement le potentiel, on finit par établir, à un moment donné, un courant continu très faible dans la chambre d'ionisation ; c'est là l'état des choses le plus favorable aux observations. Mais si la surface du cylindre est rugueuse ou que le fil présente des saillies, il se produit, avant que le courant continu puisse s'amorcer, des déviations plus ou moins périodiques (à raison de plusieurs par minute), mais de grandeur irrégulière. Il est évident que la présence d'aspérités sur le cylindre ou sur le fil doit favoriser l'apparition anticipée de la décharge en augmentant localement la densité électrique ; or, en supposant, par exemple, deux saillies placées vis-à-vis, le volume du gaz contenu entre elles est faible, et la distribution des ions dans le volume varie continuellement. Si le potentiel est presque suffisant pour la décharge, cette distribution peut, de temps à autre, devenir telle que les conditions de l'ionisation par choc se trouvent réalisées, et le courant passe alors pour cesser aussitôt après ; ce régime persiste tant que le potentiel n'a pas atteint une valeur suffisante pour produire l'ionisation par choc pour toutes les distributions possibles. C'est ainsi que doivent s'interpréter, d'après les auteurs, les « perturbations naturelles » de Rutherford et Geiger ; la radioactivité propre des parois du cylindre n'y serait pour rien.

Supposons le potentiel voisin de celui qui provoque la décharge, mais tel que les déviations naturelles ne se produisent pas encore ; si l'on fait agir en ce moment les particules α, elles augmenteront l'ionisation générale dans le condensateur et les déviations parasites commenceront à avoir lieu ; il s'agira alors de distinguer entre les déviations ainsi produites et celles qui sont dues à l'entrée des particules individuelles. Les auteurs estiment que la méthode de Rutherford et Geiger n'offre pas de moyen sûr pour faire cette distinction, et considèrent ceci comme son défaut important. Il semble bien cependant que l'incertitude en question ait été évitée dans les expériences de numération qu'on a faites plus récemment [v. *Rad.* **10** (1913) 87].

L. Kolowrat.

La dispersion et l'absorption des rayons γ du radium. — Gray (J. A.) [*Phil. Mag.*, **154** (1913) 611-623]. — L'auteur fait tomber un faisceau de rayons γ sur divers corps (carbone, fer, plomb) et en se servant d'un électroscope protégé des rayons directs par des écrans convenablement disposés, il étudie les rayons secondaires (ou dispersés) émis dans diverses directions, tant au point de vue de l'intensité comparée à celle des rayons primaires qu'au point de vue de l'absorption.

En discutant les résultats de ses expériences il parvient aux conclusions suivantes :

1° Quand les rayons γ sont « dispersés » il y a un changement dans la qualité, les rayons secondaires étant d'autant moins pénétrants que l'angle qu'ils font avec les rayons primaires est plus grand. Le changement est d'ailleurs graduel et petit quand cet angle est petit;

2° La même explication semble devoir être donnée pour la « dispersion » des rayons X et des rayons γ;

3° La qualité et la quantité de la radiation secondaire

est à peu près indépendante de la nature du radiateur;

4° Plus les rayons γ sont mous, plus est grand le pourcentage des rayons secondaires émis par unité de masse;

5° Discutant les résultats des études d'absorption l'auteur montre pourquoi une loi exponentielle signifie hétérogénéité des rayons. Dans le cas, des rayons X la dispersion est, dans la plupart des cas si petite, comparée avec l'absorption, qu'une loi exponentielle signifie probablement homogénéité. Les expériences d'absorption sont d'ailleurs continuées et conduiront sans doute à des résultats plus précis. R. Girard.

Le parcours des atomes de recul du thorium C et de l'actinium C. — Wood (A. B.) [*Phil. Mag.*, **154** (1913) 586-597]. — Ce mémoire contient les résultats de mesures du parcours des atomes de recul du thorium C et de l'Actinium C. Ces mesures ont été faites en appliquant deux méthodes différentes.

La première méthode consiste à recueillir les produits de recul à différentes pressions et à mesurer l'activité. Il existe une pression critique au-dessus de laquelle l'activité devient nulle. C'est qu'alors les produits n'atteignent plus le collecteur. De la connaissance de cette pression et de la distance parcourue on déduit facilement le parcours à la pression atmosphérique.

La deuxième méthode, analogue à celle de Bragg pour les rayons α, consiste essentiellement à mesurer l'ionisation produite par les atomes de recul à différentes pressions.

Le tableau ci-dessous donne les résultats.

Corps étudié	Parcours dans l'air.		Parcours dans l'hydrogène.	
	1re Méthode.	2e Méthode.	1re Méthode.	2e Méthode.
Actinium C.	0,12 mm.	0,126 mm.	0,52 mm.	0,55 mm.
Thorium C.	0,12 mm.	—	0,55 mm.	—
	—	0,175 mm.	—	0,74 mm.

Les parcours sont trouvés les mêmes pour l'Actinium C par les deux méthodes. Mais pour le thorium les parcours trouvés par la méthode d'ionisation sont plus longs que ceux déterminés par la première méthode. L'auteur explique cette différence en supposant que le thorium C émet pendant sa transformation deux groupes distincts d'atomes de recul : le groupe à parcours faible serait radioactif, le groupe à parcours long ne le serait pas.

Ces résultats rappellent ceux de Marsden et Darwin[1] d'après lesquels le thorium D résulte de la désintégration du thorium C (émettant des particules α de 8,6 cm de parcours), le produit résultant du thorium C_2 (émettant des particules α de 8,6 cm de parcours) étant sans doute sans rayonnement.

Les résultats du mémoire semblent donc apporter une confirmation à la théorie des transformations du Thorium. R. Girard.

1. *Proc. Roy. Soc.* 1912.

Radiations

Sur un spectre non encore décrit appartenant vraisemblablement à l'hélium. — Goldstein (E.) [*Phys. Zeitshr.*, **14** (1913) 624-629]. — Au cours de recherches déjà assez anciennes (1907) l'auteur a montré qu'en employant de fortes décharges condensées, on arrive à obtenir, avec un grand nombre d'éléments, des spectres d'émission tout différents des spectres de séries ordinaires et qu'il a nommés spectres fondamentaux. En cherchant à observer le spectre fondamental de l'hélium, M. Goldstein avait constaté dès cette époque sur l'un de ses tubes à hélium l'existence d'un spectre entièrement nouveau, caractérisé essentiellement par une grande abondance de raies très serrées de part et d'autre de la raie jaune de l'hélium. La configuration de ces raies inconnues rappelait le spectre du néon ou le deuxième spectre de l'hydrogène, mais un examen approfondi montre qu'il n'y avait à aucun degré identité. Afin d'établir avec certitude le fait que le spectre nouveau appartient bien à l'hélium et non à une impureté volatile, M. Goldstein a repris l'étude de ce spectre en employant des tubes munis de réfrigérants à l'air liquide. L'abaissement de température, loin de supprimer le spectre nouveau, le laisse en général subsister dans tout son éclat. Cet éclat est d'ailleurs singulièrement augmenté si l'on emploie, comme l'a fait M. Goldstein, des tubes spectroscopiques à vision longitudinale et si l'on règle la pression du gaz jusqu'au maximum de luminosité. L'auteur a préparé de l'hélium aussi pur que possible dans l'appareil même destiné à l'examen spectroscopique, et le spectre nouveau a toujours apparu lorsqu'on a illuminé le gaz par des décharges fortement condensées. Tout porte à croire qu'il s'agit ici d'un spectre appartenant en propre à l'hélium et qui aurait, avec le spectre de raies ordinaires de cet élément, les mêmes rapports que le second spectre de l'hydrogène avec le premier. Le mémoire de M. Goldstein se termine par une description détaillée du nouveau spectre, accompagnée de reproductions photographiques. L. Bloch

Recherche sur les rapports entre l'absorption, la dispersion de la fluorescence de la lumière. — Söderborg (B.). [*Ann. d. Phys.*, **41** (1913) 381-402]. — L'auteur a étudié diverses solutions, fluorescentes ou non fluorescentes, d'éosine, d'érythrosine, de fluorescéine.

Les bandes d'absorption des solutions non fluorescentes peuvent être décomposées en deux bandes élémentaires (bande 1 du côté du violet, bande 3 du côté du rouge). Celles des solutions fluorescentes se caractérisent par un maximum dominant B du côté du rouge. On peut les décomposer non en deux mais en trois bandes élémentaires. La nouvelle bande élémentaire 2 est comprise entre 1 et 3 et forme avec 3 le maximum dominant B.

Les solutions qui, par dilution, passent de l'état non fluorescent à l'état fluorescent, ne suivent pas la loi de Beer. Elles n'obéissent à cette loi que lorsqu'elles sont assez concentrées pour n'être pas fluorescentes du tout ou assez diluées pour être nettement fluorescentes.

Certaines solutions présentent une courbe de dispersion très différente de celle qu'on calcule en partant des bandes d'absorption visibles. L'accord se rétablit si l'on admet une bande d'absorption supplémentaire neutralisée par une fluorescence latente à l'intérieur de la même bande. M. Söderborg se range ici à une opinion voisine de celle de Stark. Il admet que la fluorescence a toujours son origine dans l'absorption due à la bande 2, cette fluorescence pouvant d'ailleurs, pour les solutions concentrées, être intense puis latente. Par dilution, la bande d'absorption et la bande de fluorescence se séparent, et les deux peuvent s'observer séparément. L. Bloch.

Distribution de l'énergie dans les spectres du platine, du palladium et du tantale. — Mc Cauley (G. V.). [*Astrophys. Journ.*, **37** (1913) 164-182]. — Alors que cette question était encore très neuve, Pas-

chen admit (1897) que la distribution de l'énergie dans le spectre d'émission de certains solides était assez bien représentée par la relation empirique :

$$E_{\lambda,T} = C_1 \lambda^{-\alpha} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}, \quad (1)$$

pour laquelle la longueur d'onde du maximum d'émission est donnée par l'équation :

$$\lambda_m T = \frac{C_2}{\alpha} = \text{constante}. \quad (2)$$

C_1, C_2, α sont des constantes qui dépendent seulement de la substance émissive ; T et λ désignent respectivement la température (absolue) de la source et la longueur d'onde, $E_{\lambda,T}$ l'énergie de la radiation de longueur d'onde λ (ou plutôt comprise entre λ et $\lambda + d\lambda$), la source étant à la température T.

Des recherches plus récentes ont conduit à admettre d'abord que la formule (1) est valable, mais seulement à la condition de supposer que les constantes C_1, C_2, α dépendent en réalité de la température, puis plus tard qu'elle n'est pas, même avec cette généralisation, satisfaisante, et doit être remplacée par la formule :

$$E_{\lambda,T} = C_1 \lambda^{-\alpha} \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} \quad (3)$$

semblable à la loi de distribution de Planck relative au corps noir. (Coblentz 1910.)

Le présent travail a été entrepris dans le double but : 1° de décider expérimentalement entre les deux formules (1) et (3) ; 2° de comparer l'émission des métaux étudiés avec celle du corps noir.

Comme critérium de validité, l'auteur choisit la constance de α à température fixe. En appelant E_1 E_2 et E_3 les pouvoirs émissifs, à la température T, pour les longueurs d'onde λ_1 λ_2 λ_3 choisies arbitrairement, mais telles qui, par exemple,

$$\lambda_3 = 2\lambda_1 = 4\lambda_2 \quad (4)$$

on obtient facilement la valeur de α par élimination des autres constantes de la formule (1).

$$\alpha = \frac{2 \log \frac{E_1}{E_3} + \log \frac{E_1}{E_2}}{\log 2}. \quad (5)$$

On tire de même de la formule (3) :

$$\alpha = \frac{2 \log \frac{E_1}{E_3} + \log \left[\frac{E_1}{E_2} - 2 \frac{E}{E_1} + \sqrt{\left(\frac{E_1}{E_2}\right)^2 - \left(\frac{2E}{E_1}\right)^2 +} \right]}{} \quad (6)$$

On cherchera donc pour laquelle des deux formules (4) et (5) α manifeste les plus faibles variations pour une courbe isotherme déterminée.

Pour comparer l'émission des métaux avec celle du corps noir, on mesure d'abord la température vraie du filament métallique, puis on calcule, au moyen de la formule de Planck :

$$E_{\lambda,T} = C_1 \lambda^{-5} \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1}$$

l'émission du corps noir pour toutes les longueurs d'onde à cette même température. On peut ainsi comparer $E_{\lambda,T}$ (métal à étudier) et $E_{\lambda,T}$ (corps noir) pour chaque longueur d'onde. En outre, en utilisant la loi de Kvichhoff :

$$\frac{E_{\lambda,T}}{E_{\lambda,T}} = A_{\lambda,T} = (1 - R_{\lambda,T})$$

($A_{\lambda,T}$ = pouvoir absorbant ; $R_{\lambda,T}$ = pouvoir réflecteur), les pouvoirs réflecteurs des métaux ont aussi été déterminés en fonction de λ et de T.

Méthode et appareil. — La figure 1 montre clairement

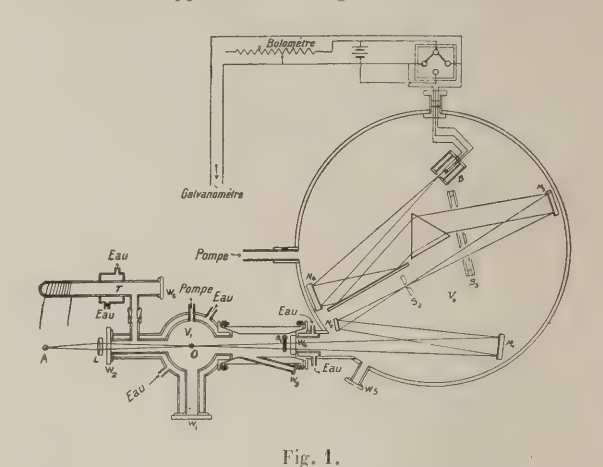


Fig. 1.

le dispositif utilisé. La source O est enfermée dans une chambre à vide V_1 séparée par une fenêtre de sel-gemme W^4 de la grande chambre à vide V_2 qui renferme le spectromètre et le bolomètre. Le vide aussi parfait que possible a pour but d'éliminer l'absorption atmosphérique. On distingue sur la figure la fente S_2, le prisme de sel-gemme des miroirs et le bolomètre B. On voit aussi que des courants d'eau appropriés permettent de maintenir la température constante, malgré la source de chaleur. Les fenêtres W_1, W_2 et W_5 servent pour les réglages ou les étalonnages. Le tube d'acier T contient du calcium chauffé, dans le but d'absorber l'oxygène et l'azote restants.

Les métaux étudiés étaient sous la forme de feuilles de

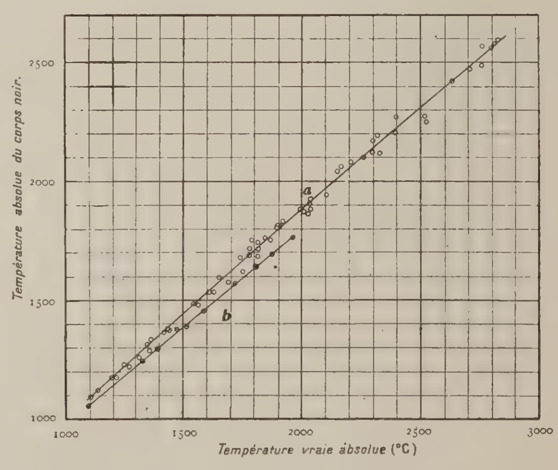


Fig. 2.

○ Tantale. -○- Platine et palladium.

0,05 mm d'épaisseur, coupées en bandes de 3,5 cm de longueur et 7 mm de largeur. La température vraie était mesurée à travers la fenêtre W_1 avec un pyromètre optique de Holborn-Kurlbaum.

Dans le cas du tantale, les températures noires étaient mesurées en même temps que les températures vraies à

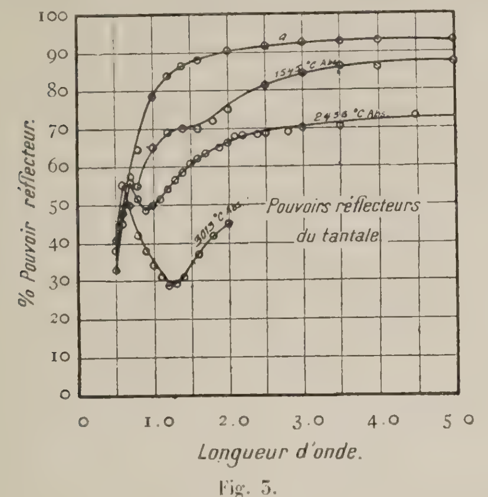


Fig. 3.

travers la fenêtre W_3 par une méthode propre à l'auteur (*Astrophys. Jour.*, **33**, (1911) 91). La courbe *a* (fig. 2)

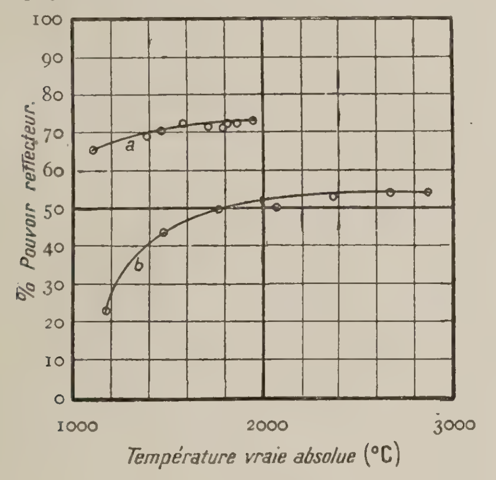


Fig. 4.
Pouvoir réflecteur à $\lambda = 0\mu,658$. — *a*, Tantale. — *b*, Platine.

représente la relation entre la température vraie et la température noire pour ce métal. Dans le cas du platine

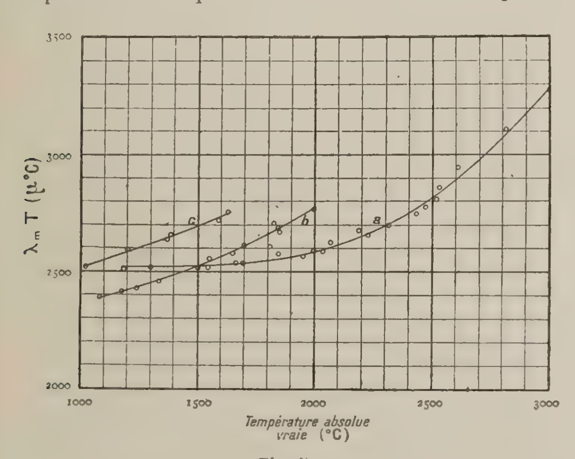


Fig. 5.
a, Tantale. — *b*, Platine. — *c*, Palladium.

et du palladium, cette relation (courbe *b*) était déduite des résultats de Mendenhall et de Waidner et Burgess.

Résultats expérimentaux. — 1° *Tantale.* — Il s'est montré indispensable de bien purger le métal de gaz occlus, et de maintenir un bon vide autour de lui; la plus

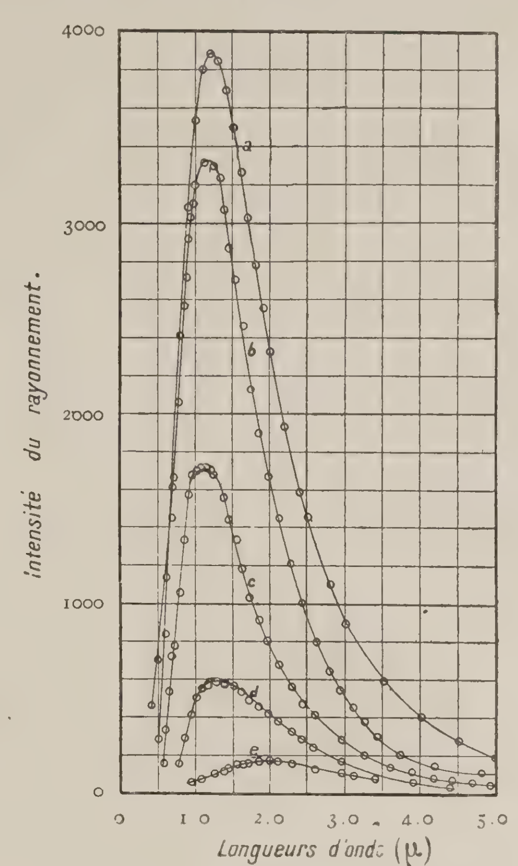


Fig. 6.
a, Corps noir 2436°. — *b*, Tantale 2875°. — *c*, Tantale 2536°.
d, Tantale 2065°. — *e*, Tantale 1545°.

légère trace de gaz résiduel a pour effet d'accroître rapidement la résistance du métal en expérience, de le rendre cassant et de lui faire perdre son poli.

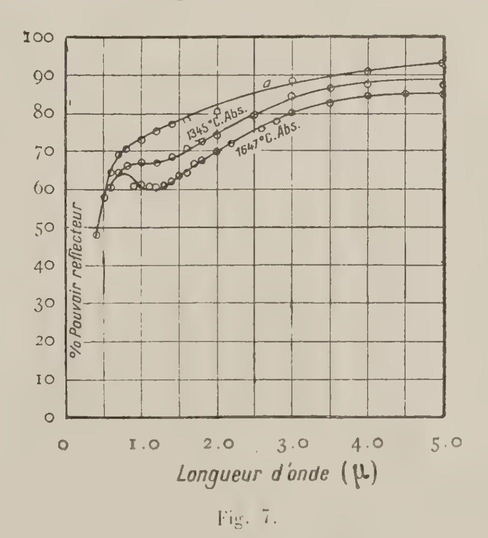


Fig. 7.

Les valeurs de α, calculées au moyen des formules (5) et (6) ont montré une diminution d'abord rapide, puis plus lente, avec la longueur d'onde croissante (température constante); l'écart est d'ailleurs plus marqué avec (5) que

avec (6). Au contraire, α n'a pas présenté de variation sensible avec la température, pour une région donnée du

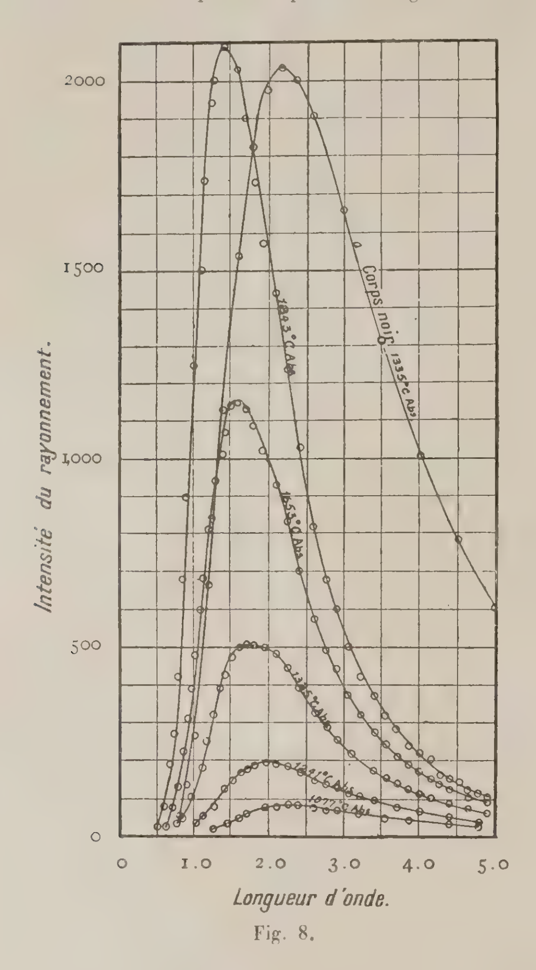


Fig. 8.

spectre. Les hypothèses initiales sur la loi de distribution sont donc erronées.

La figure (3) représente le pouvoir réflecteur du tantale

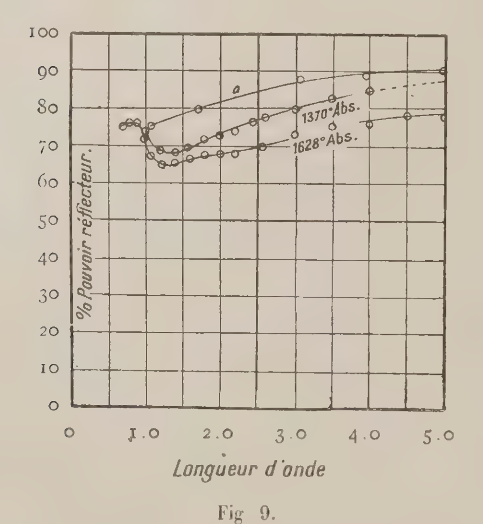


Fig 9.

calculé comme il a été expliqué plus haut. La courbe *a* résulte des mesures de Coblentz, faites à la température ordinaire.

On voit que le pouvoir réflecteur diminue lorsque la température augmente, pour des longueurs d'onde supérieures à $0^{\mu},7$. Il semble croître, au contraire, pour les longueurs d'onde plus petites. Cet accroissement est rendu manifeste par des mesures basées sur une autre méthode (mesure aux pyromètres optiques des températures noire et vraie, pour $0^{\mu},658$). Voir figure 4, courbe *a*. Les variations du produit $\lambda_m T$ avec la température sont indiquées sur la figure 5, courbe *a*. λ_m était mesurée directement sur les courbes expérimentales. Manifestement, le produit $\lambda_m T$ n'est pas constant. Les déplacements du maximum vers les courtes longueurs d'onde, lorsque la température croît, sont plus lents que pour le corps noir, et d'autant plus que la température est plus élevée. D'ailleurs, le tantale a son maximum d'émission, à une plus courte longueur d'onde que le corps noir pour les basses températures, et à une plus grande longueur d'onde pour les températures élevées.

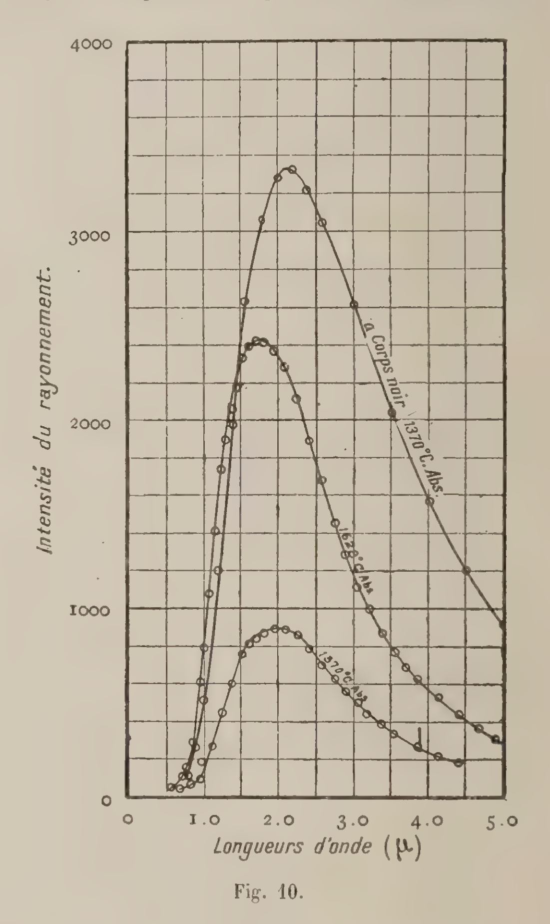


Fig. 10.

Enfin, la figure 6 représente quelques courbes d'énergie du tantale. Ell s sont parfaitement continues et sans traces de bandes d'émission sélective ; leur forme est semblable à celle de la courbe du corps noir (courbe *a*, même échelle). Cependant, le pouvoir émissif du tantale diminue plus vite que celui du corps noir à la même température dans l'infra-rouge.

2° *Platine.* — Pression d'expérience moindre que 0,1 mm de mercure. Au sujet de α, mêmes remarques que pour le tantale. De même pour le pouvoir réflecteur, dont les courbes sont reproduites fig. 7 (a = courbe déduite des valeurs observées par Coblentz à la température ordinaire) ; et aussi pour la variation de $\lambda_m T$ (courbe *b*, fig. 5). La figure 8 contient les courbes de réparation du platine. Elles montrent, comme le tantale, une diminution, plus

rapide que le corps noir (courbe a) de l'émission dans l'infra-rouge.

3° *Palladium.* — Les figures 5 (courbe c), 9 et 10 montrent que ce métal se comporte de façon analogue aux deux autres. La figure 5 montre en outre que les valeurs de $\lambda_m T$ sont plus grandes pour le palladium que pour les deux autres métaux. L'existence d'une relation entre λ et le poids atomique est donc peu vraisemblable.

En résumé, la diminution constante des valeurs de α, lorsque la longueur d'onde augmente, met hors de doute l'inexactitude des formules (1) et (3). Même pour (5), les divergences sont considérables. En prenant pour α une valeur moyenne constante résultant de la détermination d'une courbe isotherme donnée, l'émission calculée est en général de quatre à sept fois plus petite que la valeur observée, à la longueur d'onde 6μ,0. L. Brüninghaus.

Étude quantitative de quelques effets photochimiques produits par la lumière ultra-violette. — Mathews (J.-H.) et Dewey (L.-H.) [*Journ. phys. chem.*, **17** (1913), 211-218]. — Les rayons utilisés sont ceux émis par une lampe à mercure en quartz, sans sélection. Les précautions nécessaires sont prises pour assurer la constance du courant, et l'uniformité de la température des substances en expérience (solutions salines décinormales).

Le résultat saillant et vraiment digne d'attention est l'influence de la présence de sels d'uranium sur la décomposition photochimique de l'acide oxalique. La décomposition, très lente dans les conditions ordinaires, est grandement accélérée lorsqu'on y ajoute 0^{gr},5 de nitrate d'uranium pour 100 c. c. de la solution décinormale d'acide oxalique. Dans ces conditions, la loi de décomposition est presque rigoureusement linéaire.

Autre fait remarquable : la vitesse de décomposition paraît indépendante de la nature du sel d'uranium (sulfate, nitrate, acétate) ajouté, mais seulement de la concentration moléculaire de ce sel.

Les auteurs attribuent cette action à la radioactivité du sel. Ne faudrait-il pas plutôt y voir l'effet de l'absorption très intense que les sels d'uranium manifestent pour les rayons ultra-violets ? Ce problème sera élucidé bientôt, les auteurs se proposant de refaire les mêmes essais avec d'autres sels radioactifs. L. Brüninghaus.

La production de rayons chimiquement actifs dans les réactions chimiques ordinaires. — Mathews (J.-H.) et Dewey (L.-H.). [*Journ. phys. chem.*, **17** (1913) 230-234]. — On a émis à diverses reprises l'hypothèse que certaines réactions chimiques donnaient lieu à l'émission de rayons lumineux, capables d'impressionner la plaque photographique. Matuschek et Meming, en particulier, ont décrit récemment des expériences dans ce sens. On place sur la couche sensible d'une plaque photographique disposée horizontalement une étoile de papier d'étain, et on dépose par-dessus un vase en verre dans lequel on produit une réaction chimique (attaque d'un métal par un acide). Dans ces conditions, une image de l'étoile apparaît sur la plaque après développement. Les auteurs démontrent sans peine que l'impression de la plaque est attribuable aux gaz que dégage la réaction, car 1° en abritant la couche sensible au moyen d'une plaque de verre, ou en évacuant au dehors les gaz de la réaction, la plaque n'est plus impressionnée ; 2° au contraire, un jet d'hydrogène envoyé sur une plaque photographique impressionne celle-ci, qui manifeste, par développement, un noircissement aux points que le jet d'hydrogène a rencontrés. L. Brüninghaus.

REVUE DES LIVRES

Osmotischer Druck und Ionenlehre in ihrer Bedeutung für die Physiologie und die Pathologie des Blutes. — Hamburger (H.-J). [1 broch. 16 × 22, 78 p., *Allg. med. Verlag*, Berlin, 1912.]

Ce petit ouvrage est écrit à l'intention des physiologistes et surtout des médecins. Après avoir rappelé rapidement les recherches sur l'isotonie, antérieures aux travaux théoriques de van't Hoff sur la pression osmotique et indiqué l'interprétation qu'ont permis d'en donner les idées de van't Hoff jointes à celles d'Arrhénius, l'auteur arrive aussitôt aux applications biologiques (p. 23) : étude au moyen des hématies de la concentration d'une « solution physiologique », et plus généralement de l'isotonie entre une humeur et une solution simple (procédés basés sur l'hémolyse et sur le volume des hématies), application à l'étude des petites variations spontanées de la valeur isotonique du sérum et de la défense de l'organisme contre les grandes variations expérimentalement imposées. L'influence des échanges respiratoires sur le partage des électrolytes entre le plasma et les hématies donne lieu à des remarques sur la manière de défibriner le sang, sur le rôle que jouent ces échanges dans la nutrition des tissus et sur des applications pathologiques (diagnostic). L'influence des acides et des alcalis sur le même partage donne l'explication de la rétention du chlore dans les maladies fébriles. L'ouvrage se termine enfin par les très curieuses études du physiologiste de Gröningen lui-même et de ses élèves sur l'influence du milieu salin et en particulier de sa valeur isotonique sur la phagocytose par les leucocytes : le meilleur milieu pour ce phénomène est le sérum même ; la solution d'un sel la plus favorable est la solution à 9 p. 1000 de NaCl ; une trace de calcium augmente la vitesse de la phagocytose sans en changer le résultat. **H. Mouton.**

Propriétés cinématiques fondamentales des vibrations, par **Guillet (A.)**. — Conférences faites en 1911 aux candidats au Certificat de Physique générale. Notes de M. M. Aubert. [1 vol. in-8 de 400 pages avec 105 figures. Prix : 16 fr. Gauthier-Villars, éditeur, Paris. 1913].

L'ouvrage de M. Guillet vient heureusement combler une lacune dans la littérature scientifique. S'il est, en effet, très souvent question en physique de mouvements vibratoires, les propriétés de ces mouvements n'avaient pas été jusqu'ici l'objet d'une étude systématique. Le professeur d'optique consacrait volontiers au début de son cours quelques leçons à les rappeler. Le professeur d'acoustique se voyait obligé d'en faire autant. Et, en électricité, à propos de la composition des forces électromotrices, on refaisait la théorie du polygone de Fresnel. D'où une sérieuse perte de temps, — ce qui, avec l'essor prodigieux de la physique et les difficultés qu'on éprouve dans l'enseignement à effleurer simplement les principales questions, n'est nullement à négliger, — et, en outre, assez souvent, un manque de netteté dans l'esprit des étudiants qui pouvaient se demander ce qu'avaient de commun ces vibrations dont il était question si souvent et à propos de phénomènes tout à fait dissemblables, du moins en apparence.

M. Guillet a fait un exposé complet et très clair de ce qu'on sait d'intéressant sur les propriétés cinématiques des vibrations. La forme, souvent très personnelle, de l'exposition et les rapprochements heureux de phénomènes qu'on

n'a point l'habitude de considérer ensemble forcent l'attention du lecteur.

L'ouvrage est divisé en deux parties. La première est relative aux propriétés cinématiques du mouvement vibratoire d'un point : mouvement rectiligne sinusoïdal, mouvement sinusoïdal amorti, composition des mouvements parallèles et perpendiculaires, influence sur les vibrations des différences de marche, divers phénomènes d'interférence et de diffraction qui en résultent. Dans la seconde partie, on envisage plus spécialement par quel mécanisme les mouvements vibratoires peuvent s'établir et se propager dans un milieu donné ; les diverses déformations que peuvent subir les milieux, traction, flexion et torsion, sont tout d'abord sommairement envisagées ; vient ensuite l'étude mathématique de mouvements par ondes planes compatibles avec les équations du mouvement dans un milieu élastique, homogène et isotrope et celle de l'extension des équations de l'élasticité aux phénomènes optiques. Ces deux chapitres sont, à vrai dire, les seuls qui nécessitent du lecteur une certaine culture mathématique et ils se rapportent à des questions aujourd'hui classiques qu'il n'est pas permis d'ignorer.

Aussi bien, M. Guillet évite toujours de s'égarer dans des considérations théoriques trop longues ; l'expérience suit toujours de près. Vient-il à définir la période du mouvement vibratoire, il a soin, immédiatement après, d'appliquer la théorie au pendule et au phénomène moins connu de l'oscillation d'une colonne liquide qui permet la mesure du rapport $\frac{C}{c}$ pour les gaz. A propos des mouvements amortis, il fait une étude approfondie des divers amortisseurs (à air et à induction). L'application du polygone de Fresnel à la composition des forces électromotrices lui fournit une classification ingénieuse des diverses génératrices électriques.

L'étude de la propagation d'un mouvement vibratoire dans une tige est suivie de l'étude de la propagation d'un ébranlement le long d'un conducteur doué de capacité et de self-induction : ce qui fait bien saisir la complication qui résulte dans ce dernier cas de l'existence de la capacité, d'autant mieux que l'auteur a soin de rappeler que l'on parvient à une équation de même forme dans le cas des cordes vibrantes si la corde vibre dans un milieu résistant, la force antagoniste étant proportionnelle à la vitesse et dans le cas de la propagation d'une perturbation élastique si la propagation se fait avec absorption.

On pourrait multiplier les exemples de ces rapprochements suggestifs. Les quelques-uns que j'ai donnés suffisent, je crois, à faire comprendre dans quel esprit a été conçu l'ouvrage, dont la lecture est, d'ailleurs, agréable et facile.

A. Boutaric.

Cours de physique générale, par **Ollivier (H)**. — A l'usage des candidats au certificat de Physique générale, au diplôme d'Ingénieur électricien et à l'agrégation des sciences physiques. Leçons professées à la Faculté des sciences de Lille. — Tome II : *Thermodynamique et énergie rayonnante* [1 vol. 295 p, Hermann, Paris, 1913, 10 fr.].

M. Ollivier a voulu combler une lacune en composant un traité de physique qui permît aux étudiants, sachant un peu de calcul différentiel et intégral et un peu de mécanique, de s'initier rapidement aux aperçus les plus récents de la physique moderne, sans aborder l'étude des mémoires originaux, indispensable cependant à qui voudrait aller un peu loin. En réalité si les autres volumes ressemblent à celui-ci, l'ouvrage dépassera même son but en apportant à tous les physiciens un résumé précieux à consulter.

Réduire les chapitres à leurs notions les plus fondamentales, mais en gardant à ces notions un caractère précis et utilisable, c'est ce que l'auteur est parvenu à faire dans le tome relatif à la Thermodynamique et à l'énergie rayonnante, qui se trouve être publié le premier.

Les chapitres consacrés au deuxième principe de la thermodynamique et à l'énergie utilisable mentionnent le caractère statistique du principe de Carnot, abordent la proposition connue sous le nom de théorème de Nernst et introduisent sans développements exagérés le point de vue de Boltzmann Planck. Puis, le cas des gaz parfaits est étudié d'une façon étendue ; peut-être le chapitre relatif aux chaleurs spécifiques des corps solides aurait-il gagné à être un peu plus développé.

Après l'étude des quelques systèmes univariants et un résumé de la théorie cinétique des gaz, l'ensemble de la thermodynamique se trouve exposé d'une façon nette, concise et moderne en moins de 175 pages.

Le cadre de l'énergie rayonnante offre moins d'unité ; la physique des radiations est aujourd'hui si touffue !

Autour des propriétés du corps noir, l'auteur a groupé les questions concernant la pression de radiation, le rayonnement des manchons incandescents et les phénomènes électro et magnéto-optiques, puis, passant à la physique astronomique, il termine le volume par les spectres d'émission des gaz, en réservant au tome troisième l'étude complète de l'optique.

La conception même de l'ouvrage exigeait des qualités exceptionnelles d'exposition et un grand discernement dans le choix des matériaux ; la façon dont M. Ollivier a rempli cette tâche fait impatiemment attendre la publication du traité tout entier.

M. de Broglie.

Studies in Valency, par **Loring (F. H)** [1 vol. 47 p. 1915, Londres ; Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent et Co, éditeurs, Londres).

Les études poursuivies par l'auteur, sur la question de la valence des éléments, l'ont conduit à trouver un certain nombre de relations numériques, grâce auxquelles il a tracé des tableaux permettant de voir les variations des valences des éléments. Ces valeurs sont en accord avec celles données par d'autres auteurs. Le volume contient une foule d'aperçus originaux, concernant par exemple l'emploi des chaînes latérales dans la classification périodique, emploi qui est justifié dans l'étude de la radioactivité.

Ed. Salles.

Les progrès de la Chimie en 1912. — Volume publié sur l'initiative du *Service de Recherches du Laboratoire Municipal de Paris.* [1 vol., Hermann, éditeur, Paris.]

C'est la traduction des « Annuals Reports on the Progress of Chemistry for 1912 », publiés tous les ans par la « Chemical Society » de Londres.

M. André Kling, Directeur du Laboratoire Municipal de Paris, qui a eu l'heureuse initiative de cette publication, a su réunir des collaborateurs consciencieux (MM. Florentin, Galin, Huchet, Drecq, Saphores et Parquery) qui se sont acquittés d'une façon parfaite de leur tâche délicate.

L'ouvrage qui contient tous les faits importants récemment acquis dans le domaine de la Chimie constitue un document d'une utilité incontestable pour le chimiste. Le succès couronnera certainement les efforts de M. Kling et de ses collaborateurs.

J. Danne.

Le Gérant : Pierre Auger.

74593. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

ANALYSES

Radioactivité

La valence des éléments radioactifs. — **Hevesy (G. V.)** [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 390-414]. — Les résultats essentiels de ce travail ont déjà été rapportés ici [*Rad.*, **10** (1913) 81]; je n'ajouterai que des détails concernant surtout les dispositifs expérimentaux. Ainsi qu'il a été dit dans l'analyse citée, M. Hevesy a utilisé, pour déterminer la valence des éléments radioactifs, d'une part la mesure du coefficient de diffusion D d'une solution radioactive en présence d'un grand excès de l'anion; d'autre part, la mesure de la mobilité u du cation constitué par l'élément radioactif; la valence n se détermine par la relation

$$D = 0{,}02242 \frac{u}{n} \qquad (1)$$

que l'auteur déduit et discute en détail dans son mémoire [1]. On a vu qu'il suffisait en pratique de mesurer le seul coefficient D, puisque n est un nombre entier et que u ne peut osciller qu'entre des limites restreintes; mais si l'on effectue néanmoins la mesure de la mobilité, elle servira de contrôle aux résultats obtenus par la mesure de D seul. On se trouve donc en présence de deux problèmes expérimentaux distincts.

1. *Mesure du coefficient de diffusion.* — La méthode employée a été celle de Graham et de Stephan; on sait qu'elle consiste à placer la solution à étudier sous une colonne d'eau ou de tout autre liquide dans lequel devra s'opérer la diffusion; lorsque la diffusion a eu lieu, on enlève plusieurs couches successives du liquide pour les soumettre à une analyse. On obtient ainsi le rapport des concentrations dans la couche inférieure et dans une couche distante de h, et le coefficient D est alors

$$D = \frac{h^2}{4Tk}, \qquad (2)$$

où T est le temps qu'a pris l'expérience et K une fonction connue du rapport des concentrations. L'auteur s'est servi, pour ces mesures, de l'appareil de Scheffer, dont on peut se dispenser de donner ici la description.

Voici un exemple de l'application de cette méthode. Un peu de chlorure de radium a été dissous dans une solution centinormale de HCl (concentration du radium, de l'ordre de 10^{-7} gr / cm³); la diffusion s'opérait dans une solution de HCl de même concentration. L'analyse des couches retirées après l'expérience a consisté en un dosage du radium par l'émanation [2]; deux couches seulement ont été analysées dans chaque cas. La moyenne des valeurs de D, réduites à 18°, a été égale à 0,667. Dans la formule (1), u est la mobilité en cm/ sec pour un champ de 1 volt /cm, multipliée par 10^5; la moyenne de u pour les métaux ordinaires est 55,7. On peut donc définir n comme le nombre entier le plus voisin de celui qui résulte de la formule $D = 1{,}25/n$. Dans le cas considéré, on conclut immédiatement que la valence du radium est 2.

Les coefficients de diffusion de douze éléments radioactifs ont été mesurés par cette méthode, avec les modifications que nécessite la nature particulière de chaque corps. Ainsi, pour le Th X le dosage des couches consiste à les évaporer sur un verre de montre et à mesurer l'activité six jours plus tard, lorsque le Th B et le Th C sont formés en quantités d'équilibre. Les coefficients du Ra D, du Ra E et du Ra F s'obtiennent par une seule expérience, en dissolvant dans un acide le dépôt actif formé sur les parois d'un tube de verre qui avait contenu une forte quantité d'émanation; le Ra F et le Ra E sont dosés par la mesure des rayons α et β aussitôt après l'expérience, et le Ra D par la mesure de l'activité β quarante jours plus tard.

Pour le Th C, il importe que la substance soit entièrement exempte de Th B, car si l'on a par exemple 1 pour 100 de Th B au début, il y aura, après 10 heures, cinq fois plus de Th B que de Th C, à cause de la destruction plus rapide de ce dernier; or, c'est un temps de cet ordre de grandeur qui est nécessaire à une expérience. L'auteur est arrivé à obtenir du Th C très pur en le faisant déposer sur une lame de nickel préalablement rendue « passive » par polarisation dans une solution de soude et plongée ensuite dans une solution acide du dépôt actif du thorium, du chlorure de nickel ayant été ajouté à la solution.

Les résultats de toutes les mesures sont les suivants:

Elément	Ra	Th X	Ac X	Th B	Th C	Ra D
Valence	2	2	2	1	2	2
Elément	Ra E	Ra F	Radioth.	Io	Th	UX
Valence	2	2	4	4	4	4

2. *Mesure de la mobilité.* — Elle a été faite par la méthode des surfaces limites, à l'aide de l'appareil représenté ci-dessus. On commence par remplir tous les tubes de la solution d'un électrolyte convenablement choisi; on introduit des électrodes en A et B. On ferme le robinet C, puis les robinets 1 et 2; on oblige le liquide l_1 à s'écouler à

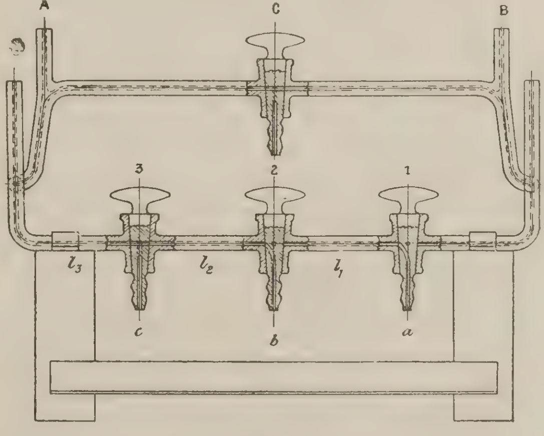


Fig. 1.

1. Cette discussion montre en particulier que la théorie de la diffusion des électrolytes, établie et vérifiée par Nernst pour le cas d'ions monovalents, est également applicable lorsque n est quelconque.

2. Pour recueillir et transvaser l'émanation, l'auteur recommande l'emploi d'une solution concentrée de $CaCl_2$ au lieu du mercure; l'émanation se dissout très peu dans cette solution.

travers a et b et on le remplace par une solution du même électrolyte et de même concentration, mais contenant un peu de la substance radioactive à examiner. On remet les robinets 1 et 2 dans leur position primitive et on fait passer un courant entre B et A par le tube $l_1 l_2 l_3$. Au bout d'un certain temps t, on ferme le robinet 3, on retire la solution de la branche l_3 et on en mesure l'activité. Par tâtonnements, on cherche une valeur de t telle qu'on puisse tout juste constater en l_3 une trace d'activité ; ce temps est celui que l'ion radioactif met pour franchir l'espace entre 2 et 3. La mobilité s'obtient alors par une division simple.

On trouvera reproduit dans l'analyse citée un tableau contenant les valeurs de u et de n fournies par cette méthode [1]. Les nombres n confirment ceux que donne la mesure de la diffusion. Kohlrausch et Henning (1904) ont déterminé la conductibilité d'une solution de $RaBr_2$ et ont trouvé 57, 3 pour la mobilité de l'ion radium ; c'est à ce nombre que l'auteur rapporte tous les siens, tandis qu'une mesure directe lui donne 56 environ.

Les éléments qui ont fait l'objet des expériences décrites ont été au nombre de treize (D et u ont été mesurés pour huit éléments, D seul pour quatre, u seul pour un élément, le Ra C). On peut considérer comme certain que les trois émanations ont zéro pour valence ; pour le RaB et l'AcB, on doit admettre le même nombre que pour le ThB. Les valences de l'AcC, du mésothorium 1 et du radiothorium se déterminent par des analogies semblables ; il est probable que celles des trois produits A soient égales à 2. Enfin, des expériences spéciales sur la diffusion de l'uranium, faites par l'auteur en collaboration avec L. von Putnoky [travail analysé dans ce journal, **10** (1913) 84] ont montré que le coefficient D correspondait à la valence 6 et que l'uranium 2 ne pouvait être séparé de l'uranium par diffusion ; il s'ensuit que le nombre 6 vaut tant pour l'U1 que pour l'U2. De cette façon, on possède les valeurs de n pour 26 éléments ; le lecteur les trouvera réunies dans le tableau des constantes, p. 3 de ce volume[2]. Il est probable que ce soient là ce qu'on appelle les valences principales.

L'examen de ces nombres montre que, lors d'une transformation qui s'accompagne de l'expulsion d'une particule α, la valence diminue de deux unités ; cette règle se vérifie pour les sept cas où une conclusion nette est possible, à savoir pour les transformations suivantes : ionium (4) — radium (2) ; radium (2) — émanation (0) ; thorium (4) — mésothorium un (2) ; radiothorium (4) — ThX (2) ; ThX (2) ; — émanation (0) ; radioactinium (4) — AcX (2) ; AcX (2) — émanation (0). La règle vaut également pour le cas de l'uranium, si l'on fait l'hypothèse que l'uranium 1 donne l'UX avec expulsion d'une particule α, et que l'UX produit l'U2 par une transformation β.

L'auteur formule d'ailleurs la règle sous une forme plus prudente, en parlant d'une variation de deux unités plutôt que d'une diminution ; une règle analogue a été énoncée par Soddy. Plus généralement encore, on peut dire qu'à chaque transformation α, la position de l'élément dans le système périodique varie de façon à ce que le numéro de son groupe change de deux unités. Fajans [*Rad.*, **10** (1913) 65] dit, d'une manière analogue, que l'élément passe de droite à gauche dans une ligne horizontale du système, en sautant un groupe. L'expulsion d'une particule β tend à modifier la valence dans une direction opposée.

L. Kolowrat.

1. Quelques fautes d'impression se sont glissées dans ce tableau ; ainsi, pour le ThX, on a en réalité $D = 0{,}659$, $n = 1{,}96$; pour le Ra C, $n = 1{,}95$.
2. Plusieurs modifications ont été introduites dans ces nombres sur la foi d'un article plus récent du même auteur.

La loi des périodes envisagée au point de vue de la radioactivité. — **Soddy (F.)** [*Scientia*, **13** (1913) 164-189]. Il est possible d'établir une loi générale pour l'évolution des éléments, à travers toute la table des périodes. Fleck a d'ailleurs pu identifier la nature chimique de radioéléments inconnue jusqu'à présent.

L'Uranium est sans aucun doute, un mélange de plusieurs corps non séparables le Ur I et l'Ur II, de sorte que l'uranium ordinaire contient 99,95 pour 100 d'Ur I et 0,05 pour 100 d'Ur II, et si l'on admet que l'Ur X est produit par l'Ur I on obtient une série analogue à celle du Thorium. Mais la question des Ur I et II sera examinée plus loin. On ne constate de ramifications que dans les séries du thorium et dans celle du Radium ; 35 pour 100 de Th. suivent une route et 65 pour 100 de Ra en suivent une autre. En ce qui concerne le Radium, le Ra se transforme en Ra C_1 et Ra C_2, mais il n'y a que $\frac{3}{10\,000}$ de Ra C_2 de formé. Dans le cas du Thorium, il se peut qu'il y ait eu expulsion d'une particule α pour donner naissance au Th.D, ou bien émission d'une particule β, le Th. C′ se forme alors et émettra une particule α qui aura un parcours considérable.

Russell est d'avis qu'après une transformation à rayons β ou sans rayons, l'élément se déplace d'un rang dans la table des périodes en suivant une direction opposée au double trajet provoqué par la transformation à rayons α. Si à la suite de ces transformations l'élément vient prendre dans la table des périodes une place vacante antérieurement, l'élément produit est d'un type chimique nouveau. Mais lorsqu'il vient prendre une place déjà occupée, l'élément est inséparable de celui qui s'y trouve déjà, et lui est chimiquement identique ; ceci est indépendant du poids atomique et de la série particulière où l'élément radioactif a pris naissance. C'est ainsi qu'à la place occupée par le Th se trouve l'Ur X, le Ra, le Th, l'Ionium, le Ra C, l'Ac. Le point le plus intéressant, c'est que les produits de queue des trois séries radioactives occupent la même place, dans la table périodique, c'est-à-dire celle où se trouve le plomb, ils lui sont donc chimiquement identiques. Il se peut que d'autres transformations aient lieu, mais elles sont vraisemblablement trop rapides, ou ont des rayonnements trop lents.

Il est intéressant de savoir quelle est la relation qui existe entre l'Ur X et l'Ur II. S'il émet une particule α, il vient à la place de l'*écka-Tantale*, et le produit de la transformation ne sera pas séparable de l'actinium, au contraire, s'il émet un rayon β ou s'il n'en émet rien du tout, on obtient l'Ur. II ; mais tout cela est hypothétique.

En définitive les poids atomiques ont des valeurs moyennes résultant des différents atomes occupant la même place dans la série périodique, il y aurait donc lieu de redéterminer certains poids atomiques. De plus, les éléments qui occupent la même place, doivent avoir même spectre ; cela a été constaté pour le Thorium et l'Ionium seulement.

Ed. Salles.

Lois de la distribution des particules α déviées d'un grand angle. — **Geiger (H.) et Marsden (E.)** [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 604-623]. — Par ce travail, les auteurs ont soumis à une vérification expérimentale la théorie de M. Rutherford [v. Rad. **8** (1911) 425] concernant la dispersion ou éparpillement des particules α et plus précisément, la partie de cette théorie qui se rapporte à la dispersion par rencontre unique (« single scattering »). Rutherford admet, comme on se rappelle, que l'atome consiste en une charge centrale positive occupant un très

petit volume et entourée d'électrons répartis dans le reste de l'atome. Lorsque des rayons α traversent la matière, la plupart des particules subissent de petits changements de direction qui s'accumulent et donnent lieu à la dispersion dite « composée »; la déviation totale des particules est faible, et un faisceau parallèle continue sensiblement à l'être après avoir traversé un écran. Cependant, les trajectoires des particules étant distribuées au hasard, une partie d'entre elles doit passer assez près des charges centrales pour en subir de grandes déviations par le fait d'une seule rencontre ; une certaine fraction des rayons, faible du reste, est donc déviée d'un angle considérable qui peut atteindre 180°. Suivant le calcul de Rutherford, si un faisceau étroit de rayons α tombe sur une feuille de matière d'épaisseur t, le nombre des particules ainsi déviées d'un angle φ (en entendant par là celles qui arrivent, après dispersion, sur l'unité de surface d'un écran disposé à une distance r de la feuille et sous un angle φ par rapport à celle-ci) sera

$$y = \frac{ntb^2Q}{16r^2} \cdot \frac{1}{\sin^4 \frac{\varphi}{2}}, \qquad b = \frac{2NeE}{mu^2}.$$

Q étant le nombre de particules par seconde dans le faisceau incident, n le nombre d'atomes par cm^3, N le nombre d'électrons par atome ; m, E, u sont la masse, la charge et la vitesse de la particule α. On voit donc que le nombre des particules déviées doit être proportionnel : 1° à l'inverse de $\sin^4 (\varphi/2)$; 2° à l'épaisseur t, à condition qu'elle soit assez faible pour ne pas modifier notablement la vitesse des particules ; 3° au carré de la charge centrale Ne, c'est-à-dire au carré du poids atomique de la substance, pour des feuilles contenant un même nombre d'atomes ; 4° à l'inverse de la quatrième puissance de la vitesse des particules incidentes. Ces quatre points ont été successivement vérifiés par les auteurs. Le nombre de particules arrivant sur l'écran a été déterminé directement par la méthode des scintillations, l'écran étant recouvert de sulfure de zinc ; plus de 100 000 scintillations ont été comptées au total.

Variation de l'éparpillement avec l'angle φ. — Sur la figure 1, R est un tube de verre mince se laissant traverser

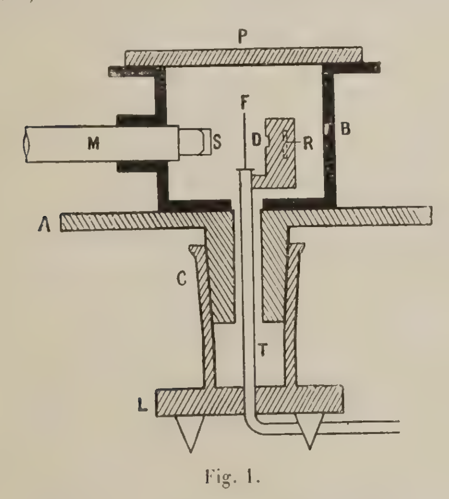


Fig. 1.

par les rayons α et contenant de l'émanation du radium en équilibre avec ses produits ; le faisceau des rayons est envoyé sur une feuille F de métal (or ou argent) à travers un diaphragme D. L'écran au sulfure de zinc S est fixé au microscope M, lequel peut tourner, en même temps que la boîte B et la plate-forme A, sur le rodage C ; R et F restent immobiles pendant ce temps. On fait le vide à travers le tube T. Comme le nombre des particules déviées varie très rapidement avec l'angle et qu'il est difficile de compter plus de 90 et moins de 5 scintillations par minute, les mesures ont été prolongées pendant toute la durée de vie de l'émanation ; on a commencé par les grands angles et on passait à de plus petits à mesure que le rayonnement s'affaiblissait ; de plus, les mesures avec les petits angles ont été faites avec un diaphragme D plus étroit. L'intervalle total examiné a été compris entre 5° et 150°. Les rayons sont hétérogènes, puisqu'ils viennent à la fois de l'émanation du Ra A et du Ra C ; mais ceci n'a pas d'importance, car la loi d'après laquelle l'éparpillement varie avec l'angle est la même pour les trois groupes. Si le nombre des scintillations comptées dans le champ du microscope est rapporté à une même intensité du rayonnement incident (c'est-à-dire à un même moment de la vie de l'émanation et à une même ouverture du diaphragme D), on trouve que le quotient de ce nombre par $\sin^4 (\varphi/2)$ reste très suffisamment constant, quoique le nombre lui-même varie dans le rapport de 1 à 250 000.

Variation avec l'épaisseur t. — Ici il est nécessaire d'avoir des particules α d'une même espèce, car la variation de la vitesse avec l'épaisseur traversée peut devenir très sensible pour les particules à la fin de leur parcours. 80 millicuries d'émanation très bien purifiée ont été refoulées à l'aide de mercure, dans le bout conique d'un tube de verre (1 mm. de diamètre intérieur) ; lorsque l'équilibre avec le Ra C eut été atteint, on ouvrit le tube, on en coupa le bout et on enleva l'émanation qui pouvait rester collée aux parois de ce bout, par lavage à l'alcool et par échauffement. Le petit cône contenait alors un dépôt de Ra C pur ; il était placé en R (fig. 2), devant une fenêtre de mica mince, par laquelle les rayons entraient dans l'appareil de mesure. Celui-ci est un anneau cylindrique en laiton A, fermé par deux plaques de verre B et C ; D est un diaphragme qui canalise les rayons, S un disque mobile portant une série de feuillets F de différentes épaisseurs ; l'écran au sulfure de zinc Z est placé latéralement par rapport au faisceau ; l'appareil est évacué parfaitement. Les mesures sont commencées aussitôt que le Ra A de la source est complètement éteint, et sont prolongées pendant 80 minutes.

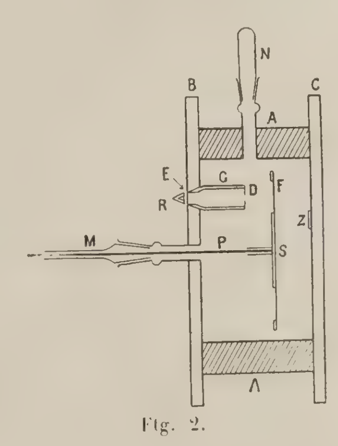


Fig. 2.

Avec la disposition indiquée sur la figure, des particules isolées arrivent sur l'écran même en l'absence de la feuille F, à cause d'une diffusion par les bords du diaphragme D. Cet effet, gênant pour les mesures, a été éliminé en mettant entre D et F un autre écran qui borde le faisceau sans le toucher et arrête ainsi les particules égarées sans en disperser de nouvelles.

Les mesures ont été faites avec des feuilles d'étain, d'argent, de cuivre et d'aluminium : le nombre des scintillations a toujours été proportionnel à l'épaisseur si l'on tient compte d'une correction qui vient de ce que la vitesse des particules diminue pendant qu'elles traversent le métal ; ceci fait que pour les épaisseurs relativement fortes, la dispersion observée est plus grande que ne le voudrait la formule.

Variation avec le poids atomique. — Ces expériences ont été faites avec l'appareil de la figure 2 ; les épaisseurs des écrans F ont été choisies de façon à produire à peu près la même dispersion pour les différents métaux. Le nombre de scintillations observé doit être corrigé pour le rapporter à une feuille qui possède un « équivalent d'air » fixe et contient, par conséquent, un nombre fixe d'atomes par unité de surface ; en faisant usage des nombres obtenus pour les équivalents d'air par Marsden et Richardson dans un travail récemment analysé ici, on trouve que les valeurs ainsi réduites sont très approximativement proportionnelles aux carrés des poids atomiques. Outre les métaux Au, Pt, Sn, Ag, Cu, Al, on a essayé des lamelles de paraffine, ce qui fait connaître la dispersion de l'élément carbone.

Étant donnée la destruction rapide de la source employée, il n'a pas été possible de compter dans chaque cas un nombre de scintillations assez grand pour fournir une valeur moyenne ; c'est pourquoi les mesures ont été répétées avec un petit tube conique contenant de l'émanation et recouvert d'un feuillet de mica (ce tube est pareil à celui de la figure 1 de l'analyse qui vient d'être citée). La difficulté qui s'introduit par l'hétérogénéité des particules s'élimine si les feuilles ont à peu près le même équivalent d'air. Le quotient du nombre de scintillations, pour un angle et un équivalent d'air donnés, par le carré du poids atomique a eu dans cette série les valeurs suivantes :

Au 3,1 ; Pt 3,4 ; Sn 3,4 ; Ag 3,4 ; Cu 3,95 ; Al 3,4.

Variation avec la vitesse. — La source a de nouveau été le tube conique R (fig. 2) contenant du Ra C ; pour faire varier la vitesse des particules incidentes, on mettait des lamelles de mica entre le tube R et la fenêtre E. La feuille qui produit l'éparpillement est placée en F, sur un support manœuvré à l'aide du rodage N ; l'écran S est rapproché de la paroi C et porte des lames de mica qui servent à contrôler l'homogénéité des rayons dispersés. Il est particulièrement important ici que les rayons de la source aient la même vitesse ; la plus petite quantité d'émanation restée sur les parois du tube R fausse les mesures.

Les expériences furent faites avec une feuille d'or ; les épaisseurs de mica intercalées étaient telles que la vitesse des rayons incidents a varié dans le rapport de 1 à 10. Dans tout cet intervalle, le produit du nombre de scintillations par v^4 s'est maintenu constant ; les particules déviées restaient sensiblement homogènes.

Valeur absolue du nombre des particules dispersées. — Si la fraction des particules dispersées par rencontre unique sous un angle donné est connue en valeur absolue, la formule de Rutherford permet de calculer la charge centrale Ne. La mesure ne peut être qu'approximative, car le nombre des particules éparpillées est d'un tout autre ordre de grandeur que celui des particules incidentes. Ce dernier a été déterminé : 1° pour le tube à émanation, en laissant celle-ci s'éteindre à une faible fraction et en comptant alors les scintillations sur un écran de Zn S ; 2° pour le Ra C, par calcul à partir de l'activité γ mesurée. Les résultats montrent que pour une feuille d'or ayant un équivalent d'air égal à 1 mm (épaisseur de la feuille, $2{,}1.10^{-5}$ cm) la fraction des particules α du Ra C déviées d'un angle de 45° est égale à $3{,}7.10^{-7}$, les particules étant comptées sur 1 mm² d'un écran placé à un cm de la feuille. A l'aide de cette valeur, on trouve que le nombre N des charges élémentaires qui composent la charge centrale d'un atome d'or est approximativement égal à la moitié du poids atomique. L. Kolowrat.

L'analyse des rayons β du Radium B et du Radium C. — Rutherford (E.) et Robinson (H.) [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 717-729]. — Cette analyse a déjà été faite par Hahn, Baeyer et Meitner, qui montrèrent l'hétérogénéité du rayonnement β. Récemment, Danysz[1] a repris les expériences et a donné une longue liste des rayons β émis par le Radium B et le Radium C coexistants [Ra (B + C)]. Les auteurs se proposent de séparer les rayons β dus au Radium B de ceux dus au Radium C. Ils emploient un dispositif expérimental très analogue à celui de Danysz. L'appareil est représenté par la figure 1.

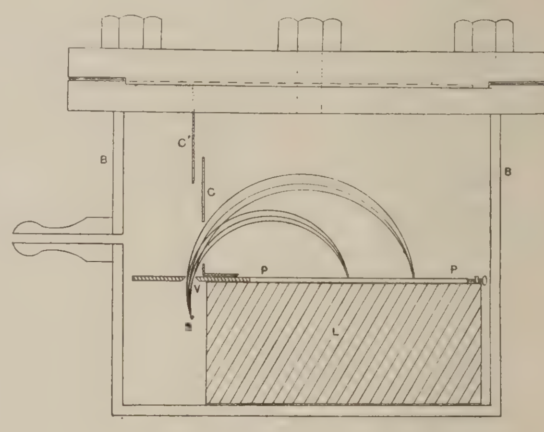


Fig. 1.

La source des rayons est en S. V est une fente, et P la plaque photographique reposant sur l'écran en plomb L. L'appareil, étanche, est vidé soigneusement et placé dans la région uniforme du champ d'un électro-aimant. Le champ est parallèle à la source et à la fente. Les trajets dessinés de deux faisceaux de rayons β de vitesses différentes montrent que la plaque est placée de façon que les rayons soient concentrés sur elle en une ligne fine. Cela permet de mettre en évidence les faisceaux de faible intensité. Les sources de rayons β employées sont : 1° des tubes de verre très mince contenant de l'émanation ; 2° des fils couverts de Radium B et C ; et 3° des fils couverts de Radium C seul.

On peut ainsi distinguer les faisceaux dus au Radium B de ceux dus au Radium C, et faire toutes les mesures nécessaires. Dans les résultats, on donne les valeurs trouvées de Hρ, H étant le champ magnétique en gauss et ρ le rayon en cm du cercle décrit par la particule β.

Pour le Radium B aucun groupe de rayons β ne correspond à des valeurs de Hρ supérieures à 2450. Certaines des lignes concordent bien avec celles données par Danysz pour le Radium (B + C). Il faut aussi remarquer que certaines lignes de rayons β du Radium β coïncident avec des lignes provenant de rayons β du Radium C, ce qui fait que ces lignes apparaissent très nettes dans les expériences avec le Radium (B + C).

Dans le cas du Radium C, les différences d'intensité entre les lignes ne sont pas aussi marquées que dans le cas du Radium B. Le groupe de plus grande vitesse, très net sur la plaque, correspond à la valeur Hρ = 8530 ; mais on trouve des groupes peu intenses jusqu'à Hρ = 20 000. Une liste de 48 lignes est donnée depuis Hρ = 9965 jusqu'à Hρ = 1380. Un grand nombre de lignes très faibles est d'ailleurs négligé.

Les auteurs admettent que chaque atome n'émet qu'une particule β d'énergie déterminée. Mais cette particule β, en passant dans certaines parties de l'atome, perd de l'énergie qui est transformée en rayonnement γ. Dans cet ordre

1. Danysz. *Radium* (1913).

d'idées, le grand nombre de groupes homogènes de rayons β émis par une matière radioactive simple doit être considéré comme un effet statistique dû à un grand nombre d'atomes. L'énergie perdue par le rayon β est alors un multiple de certaines unités dépendant du système mis en vibration. Il semble bien qu'il y ait une relation de ce genre pour 27 lignes données dans les résultats pour le Radium C. La différence d'énergie entre deux faisceaux consécutifs semble alors constante. Certaines difficultés s'élèvent cependant qui rendent cette explication encore incertaine et demandent le contrôle d'expériences précises sur d'autres substances radioactives. R. Girard.

Note sur la vitesse des rayons δ. — **Campbell (N.)** [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 774-775]. — Discussion d'un précédent travail de l'auteur[1] et d'un récent mémoire de Bumstead[2] qui montre que les rayons δ très lents sont libérés, non pas par les rayons primaires mais par les rayons δ rapides excités par ceux-ci. L'explication de la complexité des phénomènes à l'aide de la théorie de J. J. Thomson manque encore de bases expérimentales.

R. Girard.

Déviation des rayons du rubidium dans le champ magnétique. — **Bergwitz (K.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 655-658]. — Henriot et Vavon ont montré que les rayons issus du potassium sont déviés par le champ magnétique dans le sens qui correspond à des rayons β. Il était intéressant de faire la même démonstration sur les rayons issus du rubidium et de ses sels. C'est ce qu'a fait M. Bergwitz. Ses expériences font voir qu'il s'agit ici encore d'un rayonnement β et que la vitesse d'émission des particules est approximativement $1,85.10^{10}$ cm. par sec.

L. Bloch.

Électronique

Une détermination de e et de v par la mesure d'une hélice de rayons émis par une cathode de Wehnelt. — **Nathanson (J. B.)** [*Phys. Rev.*, **2** (1913) 307-313]. — On utilise le principe des deux déviations magnétique et électrostatique, les lignes de force des deux champs (uniformes) étant parallèles. On sait que l'électron décrit alors une hélice. Pour réaliser ce principe, on projette les rayons issus de la cathode de Wehnelt dans une direction perpendiculaire aux lignes de force d'un champ magnétique uniforme ; on obtient une trajectoire circulaire. On applique ensuite le champ électrostatique parallèle et la trajectoire circulaire devient hélicoïdale. Des formules bien connues permettent de déduire facilement $\frac{e}{m}$ et v des constantes de l'appareil, de la mesure du rayon de la première trajectoire et de la déviation électrostatique z produite au temps t sur les rayons. Dans l'appareil utilisé, le champ magnétique était de l'ordre de 20 gauss; le champ électrostatique de 80 à 120 volts (distance des plateaux $6^{cm},60$); le diamètre du cercle était mesuré directement avec une approximation de l'ordre de 1 p. 100. De même pour le pas de l'hélice, on utilisait dans ce but un cathétomètre.

La valeur moyenne de $\frac{e}{m}$ s'est montrée égale à $1,61 \times 10^7$; celle de v fut de $1,59.10^9$. L. Brüninghaus.

1. Campbell. (N.), *Phil. Mag.*, **36** (1913) 804.
2. Bumstead. *Phil. Mag.*, **36** (1913) 233.

Influence de l'affinité électronique sur la charge des rayons canaux. — **Franck (J.)** [*Phys. Zeitsch.*, **14** (1913) 623-624]. — Dans un gaz électropositif pur (He ou Hg) il n'y a pas de rayons canaux négatifs, peu de positifs et beaucoup de neutres. L'addition d'un gaz électronégatif (iode) augmente beaucoup le nombre des charges positives et multiples. Inversement l'addition de gaz électropositifs dans un mélange diminue le nombre des centres positifs par rapport à celui des centres négatifs. Différentes explications ont été proposées pour l'interprétation de ces singularités. M. Franck indique une règle simple qui lui paraît convenir à tous les cas et qui comprend les règles partielles énoncées par Stark et autres : quand il y a choc entre deux atomes ou molécules dont la force vive est grande par rapport au travail d'ionisation, en général la molécule la plus électropositive perdra un ou plusieurs électrons, la molécule la plus électronégative en gagnera autant. Cette règle est à rapprocher des idées de Helmholtz sur l'électricité de contact entre métaux.

L. Bloch.

Émission asymétrique de rayons secondaires. — **Richardson (O. W.)** [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 144-150]. — Cette courte note contient des remarques intéressantes sur la question, importante mais obscure, de la dissymétrie qui existe entre les effets « d'émergence » et « d'incidence » dans l'émission des rayons secondaires. On sait que si des rayons γ ou Röntgen, ou encore des rayons ultraviolets, passent normalement à travers une lame de matière, les rayonnements secondaires électroniques excités sur les deux faces de cette lame ne sont pas égaux, mais celui qui est émis dans le sens de la propagation des rayons primaires (rayonnement d'émergence) possède une intensité plus grande. Il en est de même pour les rayonnements secondaires genre X produit par les rayons Röntgen, γ, β ou cathodiques. Ce phénomène a été naguère prédit par Bragg comme conséquence de sa théorie d'après laquelle les rayons γ et Röntgen sont de nature corpusculaire, et il a toujours été considéré comme fournissant un argument sérieux en faveur de cette théorie, quoique la remarque ait souvent été faite que l'argument (comme du reste la plupart de ceux qu'invoque la théorie de Bragg) devrait s'appliquer avec non moins de raison à la lumière. La majeure partie des physiciens semblent toutefois admettre actuellement que la lumière et les rayonnements du genre X ne diffèrent pas en qualité, mais seulement en degré; dans cet ordre d'idées, l'explication donnée ordinairement à la dissymétrie qui nous occupe consiste à dire que l'énergie n'est pas distribuée dans les rayonnements d'une manière continue, mais est concentrée dans certaines régions limitées; il est possible ainsi qu'un électron individuel reçoive à lui seul la plus grande partie de l'énergie et de la quantité de mouvement contenus dans une unité de rayonnement. Comme cette manière de voir est loin de s'imposer d'une façon inattaquable, il convient d'examiner la question à un point de vue plus général et de voir si l'on ne peut rendre compte de l'ordre de grandeur de la dissymétrie observée, sans faire d'hypothèses définies sur la structure des rayonnements; l'auteur arrive ainsi au résultat qu'une explication de ce genre est possible et que les propriétés des électrons suffisent pour fournir les éléments de la discontinuité nécessaire.

En considérant dans leur ensemble les phénomènes de l'émission d'électrons sous l'effet des rayonnements, ainsi que les phénomènes du rayonnement intégral, on est conduit à penser que l'action mutuelle entre la matière et le rayonnement se ramène à une action entre le rayonnement et les électrons; cette action paraît s'exercer d'une manière

continue, en ce qui concerne un électron particulier, jusqu'à ce que celui-ci ait atteint un état déterminé; à ce moment, il se produit un effet d'un caractère différent, une espèce de rupture qui met fin à la continuité et marque le début d'un nouveau cycle, semblable au précédent. La condition nécessaire pour que cette rupture ait lieu à un moment donné, c'est que l'énergie de l'électron soit à ce moment égale à $h\nu$ [1], où ν est la fréquence du rayonnement et h la constante de Planck, soit $6{,}55.10^{-27}$ ergs sec. Tant que l'électron accumule cette énergie, on peut admettre qu'il n'échange ni énergie ni quantité de mouvement avec la matière; un tel échange n'a lieu qu'après la rupture, alors que l'électron cesse de faire partie du système dynamique auquel il avait appartenu.

Prenons un rayonnement qui éprouve une absorption en traversant une lame de matière et admettons que l'absorption consiste uniquement en ce que l'énergie du rayonnement est employée à produire des effets de rupture sur les électrons; si N électrons subissent la rupture par unité de temps, $Nh\nu$ sera l'énergie du rayonnement absorbée. Mais en même temps que le rayonnement perd de son énergie, il perd aussi de la quantité de mouvement; d'après la théorie électro-magnétique, cette perte est mesurée par la diminution d'énergie multipliée par l'inverse de la vitesse de la lumière dans le vide. D'une façon plus générale, on peut désigner par λ le facteur de proportionnalité (qui n'a pas besoin d'être une constante), de sorte que $\lambda Nh\nu$ est la quantité de mouvement perdue par seconde par le rayonnement et communiquée par conséquent aux électrons qui subissent une rupture pendant ce temps. Il s'ensuit que l'ensemble de ces électrons acquiert, en moyenne, une composante u de vitesse dirigée dans le sens de la quantité de mouvement (vecteur de Poynting) du rayonnement [2] et que la somme des quantités de mouvement ainsi acquises est $Nmu = \lambda Nh\nu$. En écrivant que l'énergie accumulée par l'électron est employée à lui donner une vitesse v au moment de la rupture, on a $h\nu = mv^2/2$, et par conséquent, $u = \lambda h\nu/m = \lambda v^2/2$; dans le cas plus simple où $\lambda = 1/c$,

$$u = \frac{h\nu}{cm} = \frac{v^2}{2c} \qquad (1)$$

Ce résultat ne suffit pas pour déterminer la distribution des vitesses entre les électrons, mais il permet de prévoir une dissymétrie entre les vitesses ou les nombres des électrons émis en avant et en arrière; cette dissymétrie sera déterminée par le quotient u/v et sera, d'après (1), d'autant plus marquée que les électrons seront émis avec une vitesse v plus grande; c'est bien ce qu'on trouve par l'expérience. Si v est voisin de c, u/v atteint une valeur limite, égale à $1/2$; le cas s'applique aux rayons β excités par des rayons γ très durs. Un exemple numérique examiné par l'auteur prouve que les considérations ci-dessus permettent de rendre compte tout au moins de l'ordre de grandeur de l'effet observé. Ce n'est plus le cas pour les électrons photo-électriques libérés par de la lumière ultra-violette; car en posant par exemple $\nu = 10^{15}$ sec^{-1} dans l'équation (1), on obtient $u/v = 1/500$, ce qui semble trop faible pour expliquer les résultats expérimentaux; mais l'auteur montre que d'autres considérations entrent ici en jeu.

Les remarques de l'auteur ne concernent que les rayonnements secondaires qui consistent en électrons; pour ceux du genre X, il se range à l'explication que Sommerfeld a donnée de ces phénomènes, en suivant la théorie électromagnétique. L. Kolowrat.

1. Où à un multiple entier de $h\nu$; mais on peut s'en tenir au cas plus simple de l'égalité.

2. Ceci peut signifier soit que la valeur absolue de la vitesse des électrons devient plus grande dans la direction en question, soit que la vitesse reste la même en valeur absolue, mais qu'augmente le nombre des électrons pour lesquels elle est dirigée parallèlement à cette direction.

Sur la théorie pulsatoire des rayons X, rayons γ et rayons photo-électriques, et sur l'émission dissymétrique des rayons β. — Swann (W. F. G.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 534-557]. — L'auteur traite ici, d'une manière un peu plus détaillée, le problème considéré par M. Richardson dans une note résumée précédemment. Il pense aussi que l'interprétation de l'émission dissymétrique des rayonnements secondaires électroniques peut être donnée sans qu'on cesse d'attribuer un caractère continu aux rayons primaires; la théorie prend un aspect différent selon que les électrons mis en mouvement par le passage des rayons sont supposés libres, comme les électrons de conduction, ou bien retenus à l'intérieur des atomes par des forces quasi-élastiques. Dans la première hypothèse, considérons une onde électromagnétique :

$$E_y = H_z = a\varphi\left(t - \frac{x}{c}\right);\ E_x = E_z = H_x = H_y = 0,$$

dont le vecteur électrique est dirigé suivant OY et la direction de propagation est OX. Les équations du mouvement d'un électron sollicité par la force de Lorentz

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{vH}]$$

produite par cette onde sont

$$\left.\begin{aligned} \frac{m}{e}\frac{d^2x}{dt^2} &= \frac{1}{c}\frac{dy}{dt}H_z = \frac{a}{c}\frac{dy}{dt}\varphi\left(t - \frac{x}{c}\right) \\ \frac{m}{e}\frac{d^2y}{dt^2} &= E_y = a\left(t - \frac{x}{c}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

En éliminant φ, en intégrant et en négligeant les valeurs initiales de dx/dt, dy/dt, on obtient

$$\frac{dx}{dt}\frac{1}{2c} = \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 \qquad (2)$$

ce qui est l'équation (1) de l'analyse précitée; désignons dx/dt par u, dy/dt par v. L'existence de la composante u crée une dissymétrie dans le nombre et les vitesses des électrons émis en avant et en arrière d'une lame métallique traversée normalement par l'onde. La dissymétrie est caractérisée par le quotient u/v; par exemple, si $v = 6.10^9$ cm/sec (rayons β excités par des rayons X), $u/v = 1/10$, ce qui est de l'ordre de grandeur voulu. Mais afin que le champ électromagnétique de l'onde puisse communiquer à l'électron une vitesse de cet ordre, il faut que ce champ soit extrêmement intense, autrement dit, qu'il corresponde à une très grande concentration d'énergie. En introduisant un sinus à la place de la fonction φ et en intégrant les équations (1), l'auteur arrive à calculer qu'un rayonnement de longueur d'onde 5.10^{-9} cm doit contenir 16.10^{20} ergs par cm^3 pour pouvoir communiquer aux électrons une vitesse de 6.10^9 cm/sec. Pour qu'une densité d'énergie pareille soit possible, il faut imaginer que le rayonnement consiste en pulsations filiformes, c'est-à-dire qu'il est émis en faisceaux parallèles de très petites dimensions transversales; par exemple, si chaque pulsation correspond à un quantum de Planck et qu'elle ait une épaisseur de $\lambda/2$, son diamètre transversal ne pourra être que de 10^{-20} cm. Si l'on veut échapper à cette conclusion, difficile à concevoir, on peut supposer que l'émission se produit par séries d'un très grand nombre de pulsations consécutives; la densité

exigée est alors proportionnellement moindre, et les pulsations peuvent même être sphériques, comme celles qu'on considère habituellement dans la théorie électromagnétique; mais il se présente alors cette nouvelle difficulté qu'une pareille série a besoin du temps pour passer par le point où se trouve l'électron, et celui-ci, supposé libre, subit pendant ce temps un déplacement de plusieurs mètres et un grand nombre de collisions. Il y a aussi des faits expérimentaux qui s'accordent mal avec cette forme de théorie, et l'auteur ne pense pas qu'il y ait là une voie pour une explication satisfaisante.

On peut espérer plus de succès d'une théorie qui fait consister les rayons secondaires en électrons arrachés par l'onde à l'intérieur des atomes; il faut alors introduire dans les équations (1) les forces exercées sur l'électron par ses voisins. Comme dans la théorie de Richardson, on admet ici que l'électron est expulsé de l'atome aussitôt que l'onde lui a communiqué une quantité définie d'énergie, par exemple un quantum de Planck; mais l'auteur suppose que cette énergie est absorbée par les liaisons et que l'énergie cinétique $mv^2/2$ au moment de l'expulsion n'est déterminée que par le petit excédent d'énergie qui reste de la dernière pulsation après que le total nécessaire a été atteint. Par exemple, s'il faut, pour accumuler un quantum, plus de $(p-1)$ et moins de p pulsations, la quantité $mv^2/2$ sera une fraction de l'énergie de la p-ième pulsation; en moyenne, on peut poser cette fraction égale à une moitié. Par contre, la composante u se trouve être proportionnelle à la somme des énergies des p pulsations, ce qui fait que le quotient u/v est supérieur à l'unité et peut même devenir très grand; presque toute la vitesse des électrons leur est alors communiquée dans la direction des rayons primaires. On rend compte ainsi des fortes dissymétries observées avec les rayons X et γ; lorsque la dissymétrie réelle est moindre qu'il ne le faudrait d'après la valeur de u/v, ceci s'explique par un effet de diffusion que les électrons subissent après leur émission.

Une autre variante de la théorie, qui s'adapte en particulier au cas de l'effet photo-électrique, mais vaut aussi pour les rayons X et γ, part de l'hypothèse que la mise en liberté d'un électron demande l'accumulation préalable d'un certain nombre N de quanta; au lieu de la formule (2), on a ici

$$u = \frac{Nv^2}{c};$$

le facteur 1/2 a disparu parce que c'est la moitié de l'énergie d'une pulsation qui est égale à l'énergie cinétique de l'électron. Dans le cas des électrons photo-électriques, les expériences conduisent à une valeur de u/v de l'ordre de 1/15; si $\lambda = 2.10^{-5}$ cm, $v = 10^8$ cm/sec, on doit avoir $N = 20$. Un résultat analogue peut d'ailleurs s'obtenir par un raisonnement différent, où l'on ne parle pas de quanta, mais on se borne à spécifier la nature des forces que l'électron subit de la part du reste de l'atome.

A la fin de son mémoire, l'auteur revient sur la notion des pulsations filiformes et examine à quel point elle est compatible avec la théorie électromagnétique. Il est vrai que cette théorie considère les perturbations produites par un électron accéléré comme se propageant à la fois dans toutes les directions de l'espace; mais rien n'empêche d'admettre que l'atome exerce sur le rayonnement émis par ses électrons, une action analogue à celle d'une lentille ou plutôt d'un globe de verre à l'intérieur duquel se trouverait une source de lumière; les pulsations sphériques produites par les électrons pourraient être ainsi transformées en faisceaux parallèles. La même conception peut s'appliquer à la lumière, sous réserve de certaines difficultés qui se présentent lorsqu'on veut considérer les phénomènes d'interférence. L. Kolowrat.

Sur les vitesses avec lesquelles les photo-électrons sont émis par la matière. — Hughes (A.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 683-686]. — D'après les mesures de MM. Richardson et Compton [*Rad.*, **10** (1913) 287] d'une part, de M. Hughes de l'autre, l'énergie maximum eV des électrons photo-électriques varie avec la fréquence ν de la lumière excitatrice suivant la loi linéaire :

$$eV = h\nu - eV_0 \qquad (1)$$

où h et V_0 sont des constantes qui se déterminent par l'expérience. En raisonnant sur la base de l'hypothèse des quanta, on doit s'attendre à ce que h soit égal à la constante de Planck, soit à $6,55.10^{-27}$ ergs $\times$ sec; en réalité, h est un peu plus petit, par exemple $5,4.10^{-27}$ en moyenne d'après Richardson et Compton. L'accord des deux nombres constitue une confirmation remarquable des idées acceptées pour l'interprétation du phénomène; néanmoins, il est intéressant d'examiner la raison de leur différence. Richardson et Compton sont portés à l'attribuer à des erreurs expérimentales; mais l'auteur fait remarquer qu'on peut l'expliquer, tout au moins en partie, par le fait que les électrons dont il s'agit sont des électrons « d'incidence », c'est-à-dire qu'ils sont émis du côté par où vient la lumière excitatrice. On sait que l'énergie maximum de ces électrons est inférieure à celle des électrons « d'émergence »; ainsi, dans les expériences de Robinson [*Rad.*, **10** (1913) 373] sur le platine, la différence a atteint 7 pour 100 dans le cas de la couche la plus mince employée; extrapolés à une épaisseur nulle, les nombres de Robinson donneraient 12 pour 100 de différence. Si l'on suppose, pour interpréter la dissymétrie entre l'effet d'incidence et celui d'émergence, que les électrons photo-électriques soient tous émis dans la direction du faisceau incident[1], mais qu'une partie en soit diffusée dans la matière et arrive à changer de direction, il est évident que seuls les électrons d'émergence pourront avoir la vitesse maximum, et que c'est à eux que doit s'appliquer la formule théorique. Il semble donc possible d'identifier, sans plus de scrupules, la constante h de l'expression (1) avec la constante de Planck.

Quelle est maintenant la signification physique de la constante eV_0? L'émission photo-électrique n'a lieu que si $V < 0$, c'est-à-dire si $h\nu > eV_0$. Or, $h\nu$ peut être envisagé comme l'énergie communiquée à un électron par de la lumière de fréquence ν; eV_0 est donc le minimum d'énergie que doit acquérir l'électron pour partir avec une vitesse finie. Richardson appelle eV_0 travail nécessaire pour faire sortir un électron du métal; l'auteur traite cette quantité comme le minimum d'énergie qu'il faut pour enlever un électron à une molécule, c'est-à-dire pour ioniser une molécule; V_0 est alors le « potentiel d'ionisation ».

D'après des expériences de l'auteur et de Lenard, l'ionisation de l'air par les rayons ultraviolets se produit à des longueurs d'onde inférieures à 1500 ou 1350 angströms; cette ionisation paraît devoir être mise sur le compte de l'oxygène. En faisant, dans l'égalité $h\nu = eV_0$, la fréquence ν égale à celle qui correspond à $\lambda = 1350$, on trouve $V_0 = 9,2$ volts; ceci serait donc le potentiel d'ionisation de l'oxygène. Franck et Hertz ont trouvé récem-

1. Cette interprétation est différente de celle que propose, par exemple, Richardson.

ment une valeur de 9,0 volts pour la même quantité, par des considérations tout à fait différentes.

On peut se demander s'il est permis d'identifier l'énergie nécessaire pour ioniser une molécule gazeuse avec celle qu'il faut pour extraire un électron d'une substance solide. L'auteur est en train de faire des expériences à ce sujet, mais ces résultats antérieurs relatifs à l'anthracène lui permettent de conclure que pour cette substance le potentiel d'ionisation est sensiblement le même, qu'elle soit à l'état solide ou gazeux. L. Kolowrat.

Radiations

A propos de la constance de la vitesse de la lumière. — Freundlich (E.). — [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 835-838]. — Il s'agit de la question de savoir si le mouvement des étoiles doubles l'une par rapport à l'autre, tel qu'il nous est révélé par le spectroscope, peut servir d'argument décisif pour ou contre la constance de la vitesse de la lumière. M. de Sitter pense avoir montré que s'il y avait une variation de la vitesse de la lumière avec la distance le mouvement des étoiles doubles spectroscopiques ne pourrait être képlérien et qu'en même temps les courbes de variation d'éclat de ces étoiles devraient présenter des anomalies non encore constatées. Contrairement à cette façon de voir, M. Freundlich pense que le mouvement képlérien est, au moins en première approximation, compatible avec une variation de la vitesse de la lumière. Le calcul montre en effet que dans ce cas une orbite circulaire par exemple nous apparaîtra comme elliptique, avec le grand axe dirigé vers la terre et le périastre en opposition. C'est justement le cas qui semble se présenter très souvent pour les étoiles doubles bien étudiées. Si l'on refuse d'attribuer ces particularités au hasard, on est amené à y voir un indice important d'une variabilité de la vitesse de la lumière. L. Bloch.

Radiation corpusculaire. — Bateman (H.) [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 579-585]. — L'auteur étudie théoriquement un type de champ électromagnétique satisfaisant aux équations de Maxwell et dont la principale caractéristique est d'être un type de radiation corpusculaire. On peut imaginer le modèle suivant : un fusil F à double canon se meut à travers l'éther d'une manière arbitraire et lance continuellement des balles qui se déplacent avec la vitesse de la lumière suivant des lignes droites dans les directions des canons du fusil. Ces directions varient avec la vitesse de F de façon que l'angle entre elles ait toujours pour bissectrice la direction du mouvement et que sa grandeur dépende de la vitesse de F, supposée inférieure à la vitesse de la lumière. L'étude mathématique conduit à ce résultat que les vecteurs électrique et magnétique sont égaux en grandeur et à angle droit l'un de l'autre. R. Girard.

Sur la rotation uniforme, le principe de relativité et l'expérience de Michelson et Morley. — Nicholson (J. W.). — [*Phil. Mag.*, **24** (1912) 820-827]. — On a déjà discuté à plusieurs reprises l'application du principe de relativité aux cas où le mouvement n'est pas une translation uniforme; on se heurte ici à des difficultés dont l'exemple est fourni par le paradoxe d'Ehrenfest. Dans le cas de la translation uniforme, on peut déduire analytiquement le principe en se demandant quelle transformation les variables caractérisant l'état d'un système doivent subir pour que les équations fondamentales de l'électromagnétisme conservent, pour un système en mouvement, la forme qu'elles ont pour un corps au repos; mais s'il y a accélération, cette déduction n'est plus valable, à moins qu'on ne s'en tienne aux effets du premier ordre en v/c. L'auteur montre dans la présente note qu'il est impossible d'établir une correspondance telle que les équations se conservent au second ordre près; pour cela, il considère un système caractérisé par les coordonnées cylindriques fixes r, θ, z et un autre système

$$r' = r \qquad \theta' = \theta - \omega t \qquad z' = z,$$

dont les axes tournent autour de l'axe des z avec une vitesse angulaire constante ω. En remplaçant le temps t par la variable t' définie par analogie avec le « temps local » de Lorentz, on trouve que les équations fondamentales ramenées aux nouvelles variables t', r', θ', z' diffèrent des équations primitives par l'introduction du facteur

$$\left(1 - \frac{\omega^2 r^2}{c^2}\right)^{-1};$$

la forme des équations est donc modifiée, à moins qu'on ne néglige le terme $(\omega r/c)^2$ vis-à-vis de l'unité. D'après Swann qui a traité la question par la même méthode [v. *Rad.*, **8** (1911) 391], la modification devrait se produire en général même au premier ordre près; mais Nicholson trouve que cela tient à une erreur de calcul.

Le mouvement d'un point de la surface terrestre étant une rotation, il pourrait sembler que l'expérience de Michelson et Morley dût, d'après cette théorie, permettre d'observer des effets en $(\omega r/c)^2$; mais il n'en est rien, car dans l'expérience on n'a affaire qu'à de petites variations de r, et non pas à r lui-même, r étant ici le rayon de la terre multiplié par le cosinus de la latitude. L'effet à prévoir s'obtient donc en prenant la différentielle

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{\omega r}{c}\right)^2 dr = 2\left(\frac{\omega r}{c}\right)^2 \frac{dr}{r}.$$

Les dimensions des appareils étant de l'ordre de plusieurs mètres, dr/r ne dépassera pas 10^{-6}; comme le facteur $(\omega r/c)^2$ est de l'ordre de 10^{-14}, on voit que l'effet total est bien au-dessous de ce que l'expérience permet de déceler; par exemple, dans les mesures de Morley et Miller, l'ordre de l'effet dont on pouvait garantir l'absence était d'un centième de $(\omega r/c)^2$. L. Kolowrat.

Sur la constante *c* de la loi du rayonnement de Wien-Planck. — Warburg (E.), Leithäuser (G.), Hupka (F.), Muller (C.). — [*Ann. d. Phys.*, **40** (1913) 609-634]. — Il s'agit d'un travail de haute précision pour les détails duquel nous devons renvoyer à l'original. Signalons seulement le fait expérimental intéressant que les auteurs ont fait leurs mesures non seulement avec différents prismes de fluorine, mais aussi avec des prismes de quartz d'angles 60° et 26°, et qu'ils ont trouvé des écarts systématiques entre les valeurs fournies par la fluorine et celles que donne le quartz. Les températures mesurées avec le quartz sont plus concordantes entre elles et avec celles du thermomètre à gaz que les températures mesurées avec la fluorine. Les écarts paraissent tenir en partie aux pertes par réflexion à l'intérieur de la fluorine. Quoi qu'il en soit, les auteurs fondent leurs calculs définitifs sur les mesures effectuées avec le quartz, et ils arrivent au résultat suivant : la constante c de la loi du rayonnement déduite des courbes isochromatiques entre 1337° et 2258°,5 est égale à 14 370. L'erreur probable est due surtout aux erreurs sur la mesure des températures et le nombre donné doit être considéré comme exact à $\pm$ 40 unités près. Il s'ensuit pour la constante de la loi de Wien ($\lambda_m T = K$) la

valeur 2894 ± 8 qui permet de retrouver avec une exactitude suffisante les maxima d'émission λ_m observés à l'aide du prisme de quartz de 60°. L. Bloch.

Sur la théorie du rayonnement. — Mc Laren (S. B.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 43-56]. — Le but que se propose l'auteur est de montrer qu'il est possible d'établir une théorie du rayonnement sans avoir recours aux quanta et sans abandonner par conséquent le point de vue qui consiste à envisager le rayonnement comme un mouvement ondulatoire continu. En donnant au raisonnement une forme aussi générale que possible, l'auteur considère un système matériel défini par les coordonnées $x_1 \ldots x_n$ et régi par des lois mécaniques qui n'ont pas besoin d'être spécifiées davantage, ni de satisfaire aux principes de la mécanique newtonienne ; on exprime ceci en disant qu'on se dispense de reconnaître la validité générale du principe de la moindre action. En plus de ce système matériel, on considère un état de rayonnement présent dans l'éther et défini par les variables $\alpha_1 \ldots \alpha_m$ qui n'ont qu'à satisfaire à des équations de la forme

$$\frac{1}{c^2}\frac{d^2\alpha}{dt} + \varkappa^2\alpha = \varphi(x_1 \ldots x_n).$$

Le mouvement du système matériel est perturbé par la présence du rayonnement et les phénomènes d'absorption et d'émission en sont la conséquence. L'auteur établit certains théorèmes concernant les variations que les variables $x_1 \ldots x_n$, ainsi que toute fonction de ces variables, subissent dans le mouvement ainsi perturbé, et il applique ces théorèmes au calcul des quantités d'énergie mises en jeu dans l'absorption d'une part, dans l'émission d'autre part, les deux quantités sont égales à l'état d'équilibre, et cette condition conduit à l'équation du rayonnement intégral. La formule assez compliquée qu'on obtient ainsi possède cette propriété qu'aussitôt le principe de moindre action reconnu, elle se simplifie de façon à se réduire à la loi du rayonnement donnée par Rayleigh :

$$E = \frac{8\pi RT}{\lambda^4};$$

le principe d'équipartition de l'énergie est impliqué dans cette loi. Si au contraire, on n'admet pas la validité du principe de la moindre action, il n'y a pas équipartition ; mais on peut, en faisant certaines hypothèses sur la forme des fonctions qui interviennent dans l'équation générale, obtenir une expression tout à fait analogue à la formule de Planck, à savoir :

$$E = \frac{8\pi RT}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{1 + \varkappa_1 \lambda T\left(e^{\frac{\varkappa}{\lambda T}} - 1\right)}.$$

Ainsi une formule du type de celle de Planck peut être obtenue sans qu'on parle d'une distribution discontinue de l'énergie, si l'on a renoncé aux principes de la mécanique classique. Toutefois, la démonstration proposée n'a qu'une valeur plutôt formelle tant qu'on n'a pas fait voir quelles sont les lois mécaniques qui réalisent les hypothèses introduites, ni qu'on a prouvé que ces hypothèses ne sont pas inconciliables avec des lois fondées sur la continuité du mouvement. L. Kolowrat.

Sur l'emprisonnement d'un rayonnement par réflexion totale. — Wood (R. W.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 749-752]. — M. Cooper-Hewitt a imaginé récemment de munir les lampes à mercure d'écrans réflecteurs à la rhodamine, dont le rayonnement fluorescent s'ajoute à la lumière de l'arc et lui donne une teinte qui imite assez bien la lumière du jour. En travaillant à ces écrans, Cooper-Hewitt a observé que si la pellicule de celluloïd teinte de rhodamine est doublée de papier blanc, la fluorescence est beaucoup plus forte que si la doublure consiste en papier argenté. L'auteur a vérifié la chose en déposant chimiquement de l'argent sur une petite surface circulaire au centre d'une plaque de porcelaine blanche et en recouvrant le tout de la solution qui sert à obtenir la pellicule à la rhodamine, ou encore d'une couche d'eau contenant un peu de fluorescéine ; la plaque est éclairée par un arc au mercure dans le premier cas, et par un arc à charbon à travers un verre de cobalt, dans le second. Malgré le grand pouvoir réflecteur de l'argent, la fluorescence au-dessus de la plaque argentée est tellement faible que cette plaque paraît noire par contraste avec la fluorescence brillante de la partie blanche. On remarque, en outre, que si la pellicule de celluloïd est détachée de la plaque, elle est encore moins brillante que la portion déposée sur l'argent ; mais les bords de la pellicule brillent d'une façon intense. C'est cette dernière observation qui donne l'explication du phénomène. Soit X une molécule fluorescente à l'intérieur de

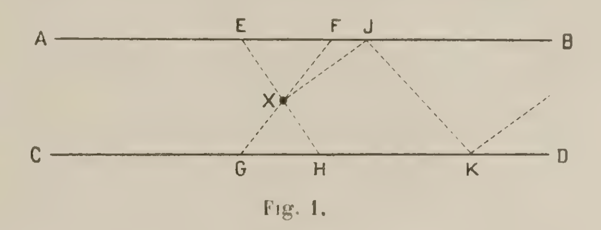


Fig. 1.

la pellicule ABDC ; de tous les rayons qu'elle émet, il n'y a que ceux contenus dans les cônes EXF et GXH qui puissent aller au dehors immédiatement ; les autres, tels que FXJ, sont « emprisonnés » par réflexion totale ; ce n'est qu'arrivés aux bords de la pellicule, après un grand nombre de réflexions, qu'ils s'en échappent et font paraître brillant le contour, quoiqu'une grande partie de leur énergie soit absorbée dans le trajet. Si l'on argente la surface inférieure CD, les rayons du cône GXF se réfléchiront et sortiront à travers la surface supérieure ; le sort des autres rayons ne sera pas changé. Mais si l'on met en contact optique avec CD une surface blanche dépolie, tous les rayons totalement réfléchis seront libérés sans avoir besoin d'arriver jusqu'aux bords. Par exemple, le rayon XJ est diffusément réfléchi en K, et la partie de l'énergie émise dans un cône d'ouverture égale à celle du cône EXF quitte la pellicule à travers AB. Le reste subit une réflexion sur AB et retourne à la surface inférieure où le même phénomène se reproduit ; finalement, toute l'énergie arrive à sortir de la pellicule, excepté la partie perdue par absorption.

La théorie ci-dessus admet une vérification numérique. Le rapport du rayonnement émis dans les cônes EXF et GXH au rayonnement total de la molécule X est $(1 - \cos\theta)/\cos\theta$, où θ est l'angle critique de la réflexion totale, soit 40° pour le celluloïd. On a donc $(1 - \cos\theta)/\cos\theta = 0{,}31$; autrement dit, l'énergie emprisonnée est environ trois fois plus grande que l'énergie émise au dehors, lorsque la pellicule est doublée d'une surface réfléchissante. Il s'ensuit que l'intensité de la fluorescence au-dessus d'une surface blanche doit être quatre fois plus grande qu'au-dessus d'une surface argentée ; c'est ce que l'auteur a pu vérifier photométriquement.

Le cas de ces pellicules présente quelque analogie avec celui d'une perle de phosphate de sodium chauffée à blanc

dans un chalumeau, sur un anneau de platine. Comme la perle fondue est transparente, elle n'émet, aussitôt sortie de la flamme, presque pas de lumière, en vertu de la loi de Kirchhoff; mais en se refroidissant, elle cristallise et donne en ce moment une lumière rouge pendant quelques secondes. D'après une explication suggérée à l'auteur par M. Mendenhall, ceci vient de ce qu'il se forme, au moment de la cristallisation, des surfaces de clivage qui rendent la perle analogue à une pile de pellicules; l'énergie qui était emprisonnée par réflexion totale tant que la sphère était homogène (car il y a bien une certaine émission de rayons par le sel, la transparence n'étant pas absolue), est maintenant libérée sur les bords de chacune des pellicules. D'une façon analogue, si l'on fait une égratignure sur la surface d'une boule de quartz fondu et qu'on chauffe ensuite la boule dans un bec Bunsen, l'égratignure paraît beaucoup plus lumineuse que le reste de la surface, parce que les rayons ne subissent pas de réflexion interne à cet endroit. L. KOLOWRAT.

La dispersion des métaux. — **Wheeler** (**L. P.**) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 661-679]. — Les résultats expérimentaux acquis durant les dernières années relativement aux constantes optiques des métaux ne semblent pas encore avoir fait l'objet d'une discussion générale au point de vue de la théorie électronique ; le travail théorique récent de Nicholson [v. *Rad.*, **9** (1912) 112] ne tient compte que des mesures classiques de Drude. L'auteur commence par réunir en tableaux les valeurs que Minor (1903), Bernoulli (1909), Fool (1910), Ingersoll) (1910) et Fate (1912) ont trouvé pour l'indice de réfraction n et pour le coefficient d'absorption $n\varkappa$ à diverses longueurs d'onde; les mêmes résultats sont en outre représentés sous forme de courbes. L'ensemble des mesures couvre un intervalle spectral très étendu (de 0,25 μ à 2,25 μ pour l'argent, le cuivre et le cobalt) ; les divers observateurs se trouvent en général d'accord sur la forme des courbes, c'est-à-dire sur l'allure de la dispersion (sauf pour le cuivre) ; mais ils ne le sont pas sur les valeurs absolues de n et de $n\varkappa$, de sorte que dans les régions où deux observateurs ont fait des expériences, leurs courbes sont parallèles, mais ne coïncident pas. Les différences dans les valeurs absolues doivent être attribuées à l'état de la surface réfléchissante qui sert aux mesures; il est en effet impossible de reproduire identiquement une telle surface, même en employant une méthode de polissage identique [1]. Les valeurs absolues n'ont donc pas une grande signification; au contraire, les données relatives à la forme des courbes semblent assez bien établies pour qu'une comparaison avec la théorie soit possible.

Voici les caractéristiques générales de ces courbes. L'indice n possède un minimum dans le spectre visible, pour l'argent (0,395 μ), le cuivre (0,6 à 0,7 μ) et l'or ($>$ 0,7 μ) ; pour le cobalt et le nickel, le minimum, s'il existe, se trouve au-dessous de 0,25 μ. Dans l'infra-rouge, l'indice augmente toujours avec λ : au-dessous du minimum (violet et ultra-violet) la variation est dans le sens contraire et se produit rapidement. Dans une grande partie du spectre, n est inférieur à l'unité, pour les trois métaux Ag, Cu, Au.

Le coefficient $n\varkappa$ possède également un minimum dans le cas de l'argent (0,316 μ) et de l'or (0,780 μ); pour le cuivre, il y en a probablement deux (0,5 μ et 0,55 μ). Le coefficient de réflexion passe par un minimum aux mêmes endroits que $n\varkappa$. Les variations de n et de $n\varkappa$ pour l'argent sont représentées sur une courbe.

1. Le seul cas où il paraisse possible d'obtenir des conditions bien définies est celui du mercure.

Les relations théoriques entre les diverses grandeurs à considérer sont les suivantes :

$$n^2\varkappa = \frac{2\pi c}{p}\sigma \quad , \quad n^2(1 - i\varkappa)^2 = K$$

(v. par exemple l'optique de P. Drude, 2e partie, chap. V; K est la constante diélectrique complexe, p la fréquence de la lumière, σ la conductivité électrique; ce facteur c (vitesse de la lumière) s'introduit si σ est exprimé en u. é. m.). Ces relations se déduisent simplement de l'équation des ondes électro-magnétiques dans un milieu qui possède à la fois une conductivité et un pouvoir inducteur spécifique. Lorentz, Jeans et H. A. Wilson ont établi des formules qui relient σ aux grandeurs caractérisant les électrons; la formule de Wilson, qui suppose les vitesses des électrons distribuées suivant la loi de Maxwell, a été utilisée par Nicholson à des évaluations numériques. L'auteur a refait le calcul des intégrales qui se présentent ici et dont la variable d'intégration est la vitesse de l'électron ; il présente les résultats sous la forme suivante :

$$n^2\varkappa = \frac{acr^2\lambda^3}{\sigma_0\tau^2} S_1 \qquad (1)$$

$$K + n^2(\varkappa^2 - 1) = \frac{c\sqrt{\pi a r \lambda^2}}{\tau} S_2, \qquad (2)$$

ou l'on a posé pour abréger

$$a = \frac{e^4}{\pi^3 m^2 M^2 c^2} \quad , \quad \alpha = \frac{\sigma_0{}^2\tau^2}{ar^2\lambda^2}$$

$$S_1 = 1 - \frac{1.2}{\alpha} + \frac{1.2.3}{\alpha^2} - \dots$$

$$S_2 = 1 - \frac{1.2.3}{2\alpha} + \frac{1.3.5}{(2\alpha)^2} - \dots$$

M est ici la masse d'un atome d'hydrogène, τ le volume atomique de la substance, r le nombre d'électrons dans un atome ($r = \tau$ N M), λ la longueur d'onde dans le vide. Les séries S_1 et S_2 sont semi-convergentes ; mais la somme des trois premiers termes suffit pour fournir un résultat exact à 1 p. 100 près. La formule (1) s'accorde avec celle de Nicholson (v. *loco cit.* ; p $\varkappa$ y désigne la même chose que $n^2\varkappa$ dans le cas actuel), sauf pour les coefficients de la série; mais dans (2), le second terme est π fois plus grand que chez Nicholson. Si la différence tient à une erreur de calcul de la part de ce dernier, cela ôte toute valeur à sa conclusion que l'hypothèse de la distribution de Maxwell est mieux en accord avec l'expérience que l'hypothèse d'une vitesse uniforme ; d'après l'auteur, ce n'est pas la présente théorie qui peut fournir un argument pour décider entre les deux hypothèses.

Les expressions (1) et (2) se prêtent à une comparaison avec l'expérience. Si l'on néglige la variation de S_1, il s'ensuit de la formule (1) que r est proportionnel à $\sqrt{n^2\varkappa/\lambda^3}$, le coefficient de proportionnalité étant particulier à chaque substance [cf. la formule (6) de l'analyse citée]. En effectuant le calcul, on trouve que r est loin d'être constant, mais varie avec la longueur d'onde ; ainsi que le montre la courbe relative à l'argent, r semble tendre vers l'unité lorsque λ augmente ; la même chose a lieu pour les autres métaux [1]. On constate en outre que la variation de r est linéaire dans l'infra-rouge, c'est-à-dire là où $n\varkappa$ dépasse une certaine valeur (4 environ) ; dans la région de transparence plus grande ($n\varkappa < 4$) cette variation cesse d'être linéaire et devient beaucoup plus rapide.

1. La formule ne dit pas ce qui doit avoir lieu pour $\lambda = \infty$, car la série S_1 y devient divergente.

Le fait que le nombre d'électrons libres qui prennent part à la réfraction et à l'absorption de lumière varie avec la fréquence de celle-ci est assez remarquable, mais ne se laisse pas interpréter d'une façon simple dans l'état actuel de nos connaissances ; il faudrait mieux connaître pour cela le mécanisme de l'absorption métallique en général.

Les valeurs de r étant connues, la formule (2) permet de calculer la constante diélectrique K pour toute l'étendue du spectre. La quantité $\varkappa$ est formée de deux termes; le premier, $n^2 (\varkappa^2 - 1)$, est la partie « diélectrique » proprement dite ; le second, fonction de r, dépend de la présence des électrons de conduction. C'est le second terme qui est le plus considérable, surtout aux faibles longueurs d'onde ; dans l'infra-rouge, le terme diélectrique prend de l'importance et arrive à former les 60 pour 100 du terme de conduction dans le cas de l'argent, 27 pour 100 dans celui de l'or, etc.

La variation de K avec la fréquence ne peut être exprimée par une formule simple du type de celle de Sellmeier, car on n'a pas affaire ici à des fréquences propres bien définies, mais à des effets de résonance qui s'étendent à des intervalles considérables. C'est donc une expression plus compliquée à plusieurs constantes qu'il faudrait calculer pour représenter K ; un calcul de ce genre est possible, mais l'insuffisance des données expérimentales ne permet pas de lui attacher une grande importance.

L. Kolowrat.

Rayonnement thermique des gaz chauds. — David (W. T.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 256-270]. — L'auteur passe en revue critique les résultats expérimentaux qu'on possède sur l'émission du rayonnement infra-rouge (spectres de raies ou de bandes) par les gaz chauffés et discute certaines questions théoriques qui s'y rattachent. Le point principal est ici de savoir si le rayonnement d'un gaz peut être, tout au moins en partie, de nature purement thermique (c'est-à-dire déterminé par la température seule) ou bien s'il se ramène tout entier à un effet de luminescence. Au point de vue moléculaire, « rayonnement thermique » veut dire : vibrations intra-atomiques produites par la collision des molécules entre elles (ou avec les électrons présents dans le gaz s'il est ionisé) ; « luminescence » signifie les vibrations produites par la rupture de l'équilibre intra-atomique, soit par disjonction ou combinaison des molécules lors d'une réaction chimique, soit en raison d'une ionisation, c'est-à-dire d'un changement d'équilibre qui résulte de la perte ou du gain d'un électron [1].

Pour qu'une collision puisse secouer l'édifice atomique au point d'exciter les vibrations caractéristiques des électrons qui le composent, il faut que cette collision soit suffisamment brusque, de façon à ce que la durée du choc soit du même ordre de grandeur que la période de ces vibrations. La vitesse d'agitation thermique des molécules n'est pas assez grande pour que cette condition soit remplie (aux températures dont on peut disposer en pratique) en ce qui concerne l'émission dans le spectre visible ; mais elle peut l'être s'il s'agit de vibrations de fréquence relativement basse, comme c'est le cas pour les bandes que l'anhydride carbonique ou la vapeur d'eau possèdent dans l'infra-rouge [1].

1. Il ne s'agit ici que de l'émission des spectres à raies ou à bandes ; les spectres continus des gaz aussi bien que ceux des solides ont une origine différente et se ramènent aux rayonnements provoqués par les électrons libres en raison des changements de vitesse qu'ils subissent pendant leurs collisions avec les molécules ; car on sait que toute accélération dans le mouvement d'un corps chargé donne lieu à un rayonnement électromagnétique.

Voici, rapidement énumérées, les expériences principales qu'on a faites jusqu'ici à ce sujet. R. v. Helmholtz a observé que le rayonnement infra-rouge d'un bec de gaz était affaibli lorsque l'air et le gaz étaient chauffés avant d'entrer dans le bec, quoique la température de la flamme soit plus élevée dans ces conditions. Hopkinson et l'auteur ont fait exploser, dans un cylindre en fonte, un mélange de gaz d'éclairage et d'air et déterminé simultanément les variations de la température et du rayonnement infra-rouge émis, mesuré par un bolomètre ; ils trouvèrent ainsi que l'émission du rayonnement atteint son maximum avant le maximum de la température. Ces résultats montrent que l'émission infra-rouge des gaz ne dépend pas uniquement de la température ; mais il y en a d'autres qui parlent en faveur de la nature thermique du rayonnement. Ainsi, Paschen a trouvé que les gaz CO_2 et H_2O, chauffés dans un tube ouvert aux deux bouts, possèdent une émission considérable dans l'infra-rouge dès 150° [CO_2 : trois bandes dont les maxima sont à 2,8 μ, 4,4 μ, 14,1 μ, à la température d'une flamme Bunsen. H_2O : bandes dans tout l'infra-rouge, à partir de 2,8 μ]. Le même auteur, ainsi que Coblentz, ont constaté que la deuxième bande du CO_2 se déplace vers des λ plus grands quand on élève la température et tend vers la bande d'absorption du CO (4,6 μ) ; c'est à quoi on devrait s'attendre si l'émission était thermique, car en élevant la température on augmente la proportion du CO présent par suite de la dissociation. D'après Julius, le spectre infra-rouge des flammes ne dépend pas de la nature du gaz qui brûle (par conséquent, des réactions chimiques qui se passent), mais seulement des produits qui résultent de la combustion ; d'une façon analogue, R. v. Helmholtz a trouvé, en examinant des flammes de nature chimique différente, mais de température sensiblement égale, que l'énergie de l'émission infra-rouge du CO_2 gardait un rapport constant à celle de H_2O. L'ensemble de ces résultats ne suffit pas pour rendre certaine l'affirmation que le spectre d'émission infra-rouge de CO_2 et de H_2O soit produit par des collisions moléculaires ; en particulier, l'expérience de Paschen qui semble la plus probante, peut être expliquée tout aussi bien par un effet de résonnance [les parois du tube chauffé émettent des rayons de toutes les fréquences ; ceux qui correspondent aux bandes du CO_2 sont absorbés par les molécules et peuvent provoquer des vibrations intra-atomiques de même période]. Mais l'auteur considère cette affirmation comme très probable et réclame de nouvelles expériences pour trancher la question. Il montre d'ailleurs qu'il est possible, au point de vue de la théorie cinétique, qu'un rayonnement, tout en étant « thermique », c'est-à-dire déterminé par les collisions des molécules, ne soit pourtant pas fonction de la température seule.

L. Kolowrat.

Sur la critique des mesures de rayonnement (I). — Gerlach (W.) [*Ann. der Phys.*, **40** (1913) 701-710]. — Discussion des causes d'erreur incriminées par Valentiner dans les expériences de Gerlach. L. Bloch.

Remarques critiques sur les mesures de rayonnement (II). — Gerlach (W.) [*Ann. der Phys.*, **41** (1913) 99-104]. — L'auteur maintient la valeur qu'il a donnée par la constante de la loi de Stephan $\sigma = 5,90$ $(\pm 1\ 0/0)$. 10^{-12}. L'écart entre ce nombre et celui de

1. La condition peut aussi être remplie, à des températures accessibles, pour les rencontres entre les molécules et les électrons libres, car ceux-ci sont beaucoup plus rapides que les molécules.

Kurlbaum provient : 1° des inégalités d'épaisseur du bolomètre de Kurlbaum ; 2° de ce que ce bolomètre se compose de deux parties ; 3° de ce que les élongations obtenues par rayonnement et par échauffement se font suivant deux lois différentes. Toutes ces causes d'erreur sont supprimées dans la méthode thermoélectrique de Gerlach. L. Bloch.

La transmissibilité d'un rayonnement à travers l'air sec et l'air humide. — **Fowle (F. E.)** [*Astroph. Journ.*, **38** (1913) 392-406]. — Il s'agit ici de l'absorption non sélective de l'air pour un rayonnement compris entre les λ : 0μ,34 et 1μ,07 dans ses relations avec le degré d'humidité de l'atmosphère. La méthode consistait en principe à étudier corrélativement la dispersion et la transmission du rayonnement solaire et la proportion de vapeur d'eau présente. (Mesures faites pendant deux ans au mont Wilson et limitées aux jours où l'atmosphère était d'une exceptionnelle pureté). On peut alors évaluer la transparence de l'air sec en colonne verticale, au-dessus du mont Wilson (1730m). Le tableau suivant contient le coefficient de transparence de l'air sec, $A_{a\lambda}$, le facteur $A_{w\lambda}$ par lequel doit être multiplié ce nombre lorsque l'air contient en vapeur une proportion d'eau précipitable de 1 cm (sur une colonne verticale de l'atmosphère).

λ	$A_{w\lambda}$	$A_{a\lambda}$
0,μ370	0,957	0,683
0,μ400	0,962	0,757
0,μ430	0,967	0,808
0,μ460	0,971	0,851
0,μ500	0,976	0,885
0,μ600	0,977	0,916
0,μ750	0,988	0,977
1,μ00	0,990	0,987
1,μ50	0,988	0,990

Les résultats sont en bon accord avec ce que le calcul permet d'attribuer à la dispersion de la lumière par les molécules d'air, comme cause d'affaiblissement (non sélectif) du rayonnement qui nous vient des astres.

Il n'en est pas de même lorsque l'eau est présente, et l'on est obligé d'admettre que la vapeur d'eau contient des particules un peu plus grosses que les molécules (poussières ou ions). L. Brüninghaus.

Conductibilité électrique de quelques cristaux et ses variations sous l'effet du rayonnement (1re partie). — **Röntgen (W. C.) et Joffé (A.)** [*Ann. d. Phys.*, **41** (1913) 449-498]. — La première partie de ce mémoire contient une mesure de précision de la constante piézo-électrique du quartz, qui est trouvée égale à $6,94.10^{-8}$ C. G. S. au lieu de $6,32.10^{-8}$ (Curie).

L. Bloch.

L'équivalent photochimique. — **Baly (E. C.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 893-896]. — Développement de quelques hypothèses assez vagues sur les champs de forces interatomiques et sur l'action du solvant sur les courbes d'absorption des corps dissous. L. Bloch.

Absorption de la lumière dans les milieux hétérogènes. — **Nutting (P. G.).** — [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 423-426]. — Application de la théorie des probabilités à l'absorption de la lumière par les grains d'argent des clichés photographiques. A. Foch.

Pouvoir émissif de surfaces métalliques oxydées. — **Randolph (C. P.) et Onerholser (M. J.)** [*Phys. Rev.*, **2** (1913) 144-152]. — Les recherches exposées dans ce mémoire ont eu pour but de mesurer la radiation totale provenant de surfaces métalliques oxydées à des températures inférieures à 700°.

Les auteurs définissent le pouvoir émissif d'un corps, comme étant le rapport de l'énergie rayonnée par un corps de pouvoir émissif E à l'énergie rayonnée par un corps noir, quand tous les deux sont à la même température.

Les conclusions générales du mémoire sont les suivantes :

Le pouvoir émissif d'une surface métallique oxydée dépend de l'épaisseur de la couche ; il est donc une fonction de la température à laquelle la surface a été préalablement portée, et du temps que cette opération a duré.

Le tableau suivant donne les pouvoirs émissifs de certaines surfaces à diverses températures, les surfaces avaient été oxydées vers 600° jusqu'à ce que le pouvoir émissif devienne constant, la température d'oxydation a toujours été la plus élevée par les courbes tracées en fonction du pouvoir émissif et de la température.

Substances.	200° C.	400° C.	600° C.
Cuivre	0,020	0,030	0,038
Platine	0,060	0,086	0,110
Zinc oxydé	—	0,110	—
Aluminium oxydé	0,113	0,153	0,192
Cuivre recouvert d'aluminium oxydé	0,130	0,185	0,190
Fer forgé	0,210	—	—
Nickel oxydé	0,369	0,424	0,378
Cobalt	0,411	0,439	0,463
Fer recouvert d'aluminium oxydé	0,521	0,547	0,570
Cuivre oxydé	0,568	0,568	0,568
Laiton oxydé	0,610	0,600	0,589
Plomb oxydé	0,631	—	—
Fer forgé oxydé	0,643	0,710	0,777
Acier oxydé	0,790	0,788	0,787
Corps noir	1,00	1,00	1,00

Il est possible que les variations que l'on trouve dans différents mémoires dans les mesures de pertes de chaleur provenant de surfaces, soient dues à des variations de radiation. Ed. Salles.

L'effet actino-diélectrique dans le soufre. — **Butmann (C. A.)** [*Phys. Rev.*, **1** (1913) 336-337]. — On sait que Lenard et Saeland appellent ainsi la variation de conductibilité observée par eux quand on fait tomber de la lumière rouge ou jaune sur les sulfures alcalino-terreux phosphorescents. L'auteur a retrouvé cet effet dans le soufre pur soumis à l'action de la lumière rouge. Il remarque d'ailleurs que l'effet observé par M. Bakes n'est autre qu'un effet actino-diélectrique. A. Foch.

Spectres d'absorption des solutions dans leurs relations avec la température et la dilution : étude quantitative des spectres d'absorption au moyen du microradiomètre. — **Jones (H. C.) et Guy J. S.).** [1 broch., *Inst. Carnegie*, Washington (1913), 1-93]. — Cet intéressant et important travail décrit la suite des recherches que M. Strong poursuit depuis plusieurs années, seul ou en collaboration. Rappelons que ces travaux sont relatifs à l'effet de la température et de la concentration sur les spectres d'absorption de solutions des sels minéraux, tels que ceux de néodyme, praséodyme, uranyle, etc.

Jusqu'ici, les solutions aqueuses n'avaient pu être étu-

diées au delà de 100°, à cause des réactions de l'eau sur les parois des récipients. Les auteurs ont pu repousser cette limite à 200° au moyen d'un dispositif approprié qui sera décrit plus loin. Une autre limite à la généralité des conclusions précédemment obtenues provenait de l'emploi de la photographie comme seule méthode d'observation spectrale. L'introduction du microradiomètre dans ce genre de recherche constitue une innovation très heureuse, car elle permet, d'abord d'avoir des résultats quantitatifs, ce qui est déjà fort précieux, ensuite de pousser les recherches très loin dans l'infra-rouge : jusqu'à 20 000 à 30 000 U. A. au lieu des 8000 que ne peut franchir la plaque photographique sans bien des complications. D'où une prolongation considérable du domaine étudié. Les auteurs ne renoncent d'ailleurs pas, bien entendu, à la photographie, très pratique pour le visible et l'ultra-violet.

L'appareil utilisé est représenté dans la figure ci-jointe.

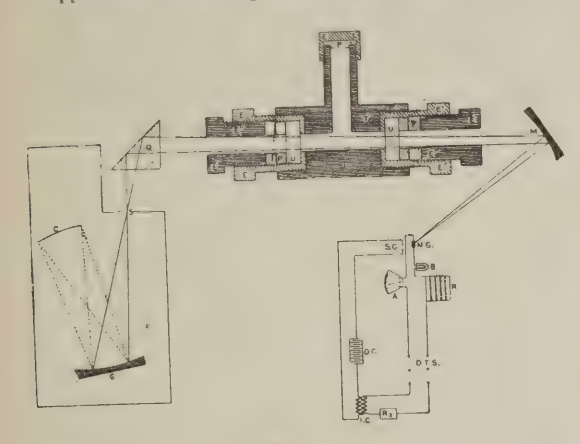


Fig. 1.

On y voit le tube de laiton doré contenant le liquide à étudier, la lampe de Nernst (N. G), l'étincelle (S. G.), la bobine (I. C.), le condensateur (O. C), le réseau concave (G), et la plaque photographique (C.). Il y avait des tubes pouvant contenir une colonne liquide de 10^{cm}, d'autres de 1^{cm}.

Les résultats des premières séries de mesures faites à l'aide de ce dispositif sur les sels de néodyme, praséodyme, cobalt, uranyle, sont représentés à l'aide de 22 planches d'une très belle exécution typographique auxquelles nous renvoyons le lecteur. On peut dire en résumé, que, parmi les bandes d'absorption des solutions aqueuses des sels étudiés, entre 20° et 200°, certaines bandes ne sont pratiquement pas affectées par la température ; beaucoup, au contraire, s'élargissent, l'élargissement étant le plus souvent dissymétrique et plus grand vers le rouge : le côté violet reste ordinairement assez net ; le côté rouge, au contraire, s'élargit et s'estompe.

Passons aux résultats obtenus à l'aide du microradiomètre et à la température ordinaire. On a fait varier la concentration de sorte que la quantité de substance absorbante traversée par la lumière reste constante. Pour cela, on a pris du liquide en couches successives de 0^{cm},5 ; 50^{cm} et 250^{cm}. Les dilutions correspondantes étaient entre elles comme les nombres 1, 100 et 500.

On constate dans ces conditions, avec les mêmes sels que précédemment, que lorsque la concentration augmente, les bandes s'élargissent, mais en même temps s'affaiblissent. La dilution donne, au contraire, des bandes plus étroites, mais beaucoup plus intenses. En même temps que la dilution augmente, le milieu de la bande se déplace généralement vers les grandes longueurs d'onde.

Signalons enfin le fait curieux découvert à l'aide du microradiomètre que l'eau d'hydratation d'un sel incolore est moins absorbante que la même épaisseur d'eau pure. Ce dernier résultat a été obtenu en comparant l'absorption de couches égales de l'eau de solutions de chlorure de calcium, chorure de magnésium, sulfate d'alumine avec une épaisseur égale de l'eau de solutions de chlorure de potassium, chlorure d'ammonium, nitrate d'ammonium, ou d'eau pure. L. Brüninghaus.

Les constantes de la radiation spectrale régnant dans une enceinte de température uniforme. — Coblentz (W. W.) [*Phys. Review* **1** (1913) 331-336]. — L'auteur a donné déjà un exposé de sa méthode[1]. Les mesures faites au moyen de 94 séries d'expériences donnent pour valeur de la constante C de la formule de Planck.

$$C = 14456 \pm 4$$

Warburg[2] avait trouvé

$$C = 14374 \pm 4$$

les différences pouvant s'expliquer par une incertitude de 5 ou 6 degrés sur les températures voisines de 1750° Centigrades. A. Foch.

Étude de la relation entre les lignes de l'arc et de l'étincelle au moyen de l'arc-tube. — King (A. S.) [*Astroph. Jour.*, 38, (1913) 315-340]. — L'auteur appelle arc-tube l'arc éclatant entre deux portions d'un tube de graphite placées sur un même axe, et contenant un métal, le tout étant dans le vide (pression $<$ 2 cm de mercure). Le présent mémoire a pour but de faire connaître les particularités des spectres de lignes obtenus en visant l'axe du tube. On utilise un spectrographe à réseau plan muni d'un objectif de 9 mètres de longueur focale. Une image de l'intérieur du tube est projetée sur la fente, qui est en général amenée à coïncider avec le diamètre vertical de l'image du tube.

On a déjà montré dans un mémoire antérieur que le spectre obtenu dans ces conditions manifeste une prédominance de lignes qui sont habituellement plus fortes dans l'étincelle que dans l'arc ; en particulier, les lignes renforcées du titane se montrent relativement fortes au centre du tube, tandis que les lignes caractéristiques de l'arc sont plus intenses au voisinage des parois ; la ligne λ 4 267 du carbone, n'apparaissant d'ordinaire que dans l'étincelle, était très intense au centre du tube et faible près des parois.

Dans le travail actuel, ces résultats dont on conçoit l'importance sont confirmés et étendus. Plusieurs métaux ont été étudiés, et en outre le carbone et même l'hydrogène dont les lignes principales, fait remarquable, apparaissent dans l'arc-tube. Ces lignes sont fortes, et dans un cas les cinq membres de la série, depuis H_α à H_ε sont présents sur la photographie. C'est la première fois, semble-t-il, que l'on arrive à produire nettement le spectre de l'hydrogène dans l'arc ; remarquons d'ailleurs que si le courant est très intense (800 ampères), le voltage est très bas (jamais supérieur à 30 volts). On est donc ici très éloigné des conditions électriques qui règnent dans l'étincelle.

L'hydrogène ainsi observé provenait vraisemblablement du tube de graphite dans les pores duquel il était inclus ; les lignes de l'hydrogène apparaissent plus fortement en remplissant l'appareil d'hydrogène à une pression de 2 à 5 cm. Les lignes ainsi obtenues, comme celles du

1. *Phys., Review*, **1** (1913), 249.
2. *Sitzber. Akad. Wiss. Berlin*, **1** (1913) 35.

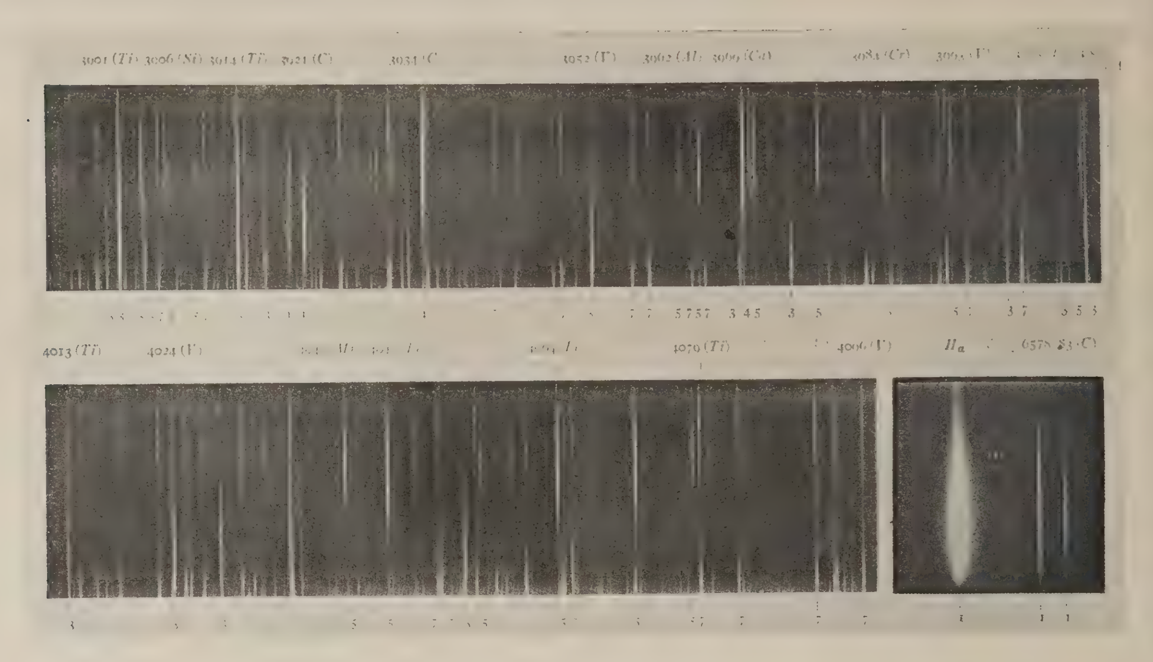


Fig. 1.

carbone, ont leur maximum d'intensité au centre du tube, et décroissent graduellement vers les parois. (En réalité, lorsqu'on dispose la fente le long d'un diamètre vertical de l'image du tube, le plus grand renforcement des lignes a lieu un peu au-dessous du centre, comme le montrent les belles planches ci-jointes, ceci tenant probablement à ce que la partie inférieure de l'arc-tube est plus chaude que la partie supérieure).

Il serait prématuré de se prononcer sur la cause de ces remarquables phénomènes. L'auteur a pu constater, toutefois, que les régions centrales de l'arc-tube sont le siège d'une ionisation intense. L'apparition des lignes d'étincelle paraît liée à l'impact des électrons émis par le carbone chauffé à température très élevée, l'effet résultant de ces chocs devenant plus prononcé au voisinage du centre du tube. L. Brüninghaus.

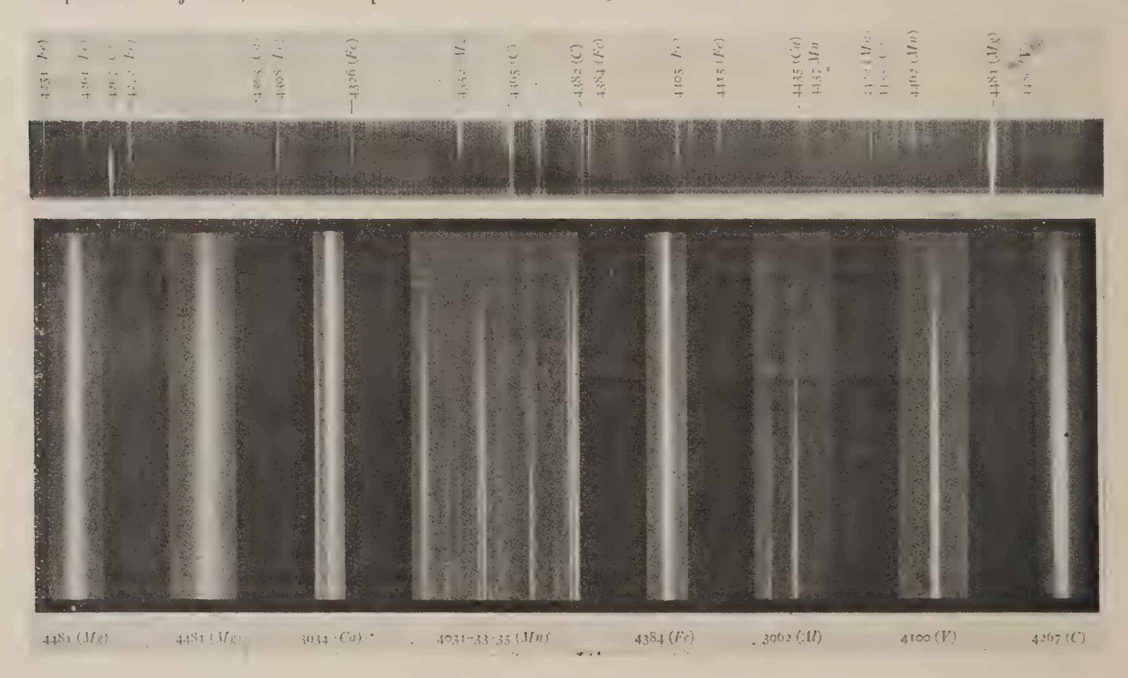


Fig. 2.

La méthode de Wood pour la recherche des régularités spectrales. — Afanassief (A.) et Roschdestwensky (D.). — [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 780-783]. — Les auteurs ont réalisé dans leur étude de l'absorption de la vapeur d'iode un dispositif rappelant beaucoup celui qui a été décrit récemment par Wood. On emploie un échelon et un spectrographe croisés. Les parties cannelées observées dans ces conditions sont parsemées d'arcs de courbes obscures, très fines et très régulières,

qui sont l'indice de relations entre les longueurs d'onde des raies d'absorption observées. L. Bloch.

Les spectres du mercure dans la région de Schumann. — Lyman (Th.) [*Astroph. Journ.*, **38** (1913) 182-291]. — Le disposif expérimental pour étudier le spectre de l'étincelle dans la région $\lambda < 1900$ est tout à fait analogue à celui déjà utilisé par l'auteur pour l'étude des alcalino-terreux. Comme électrodes, on a utilisé des amalgames, ou un globule de mercure ; l'étincelle éclate dans une atmosphère d'hydrogène ; le spectroscope utilisé est à réseau, dans le vide. On obtient ainsi de nombreuses lignes s'étendant depuis λ 1876 jusqu'à la limite de transparence de la fluorine. Toutes les fortes lignes sont situées entre λ 1876 et 1650.

On a aussi utilisé l'arc au mercure. On observe principalement la ligne nébuleuse et dissymétrique λ 1849,6.

Au point de vue théorique, il est intéressant de noter que les lignes λ 1849,6 et λ 1402,5 de l'arc sont les deux premiers membres de la série principale prévue par Paschen, le troisième membre 1268,9 n'ayant pu être observé, quoique dans les limites de transparence de la fluorine. Les membres de la série secondaire n'ont pu être observés, ce qui ne veut pas dire qu'ils n'existent pas, car les difficultés sont grandes, en raison de la faiblesse des lignes de cette région. Toutefois, 1307,8 apparaît faiblement dans l'étincelle. L. Brüninghaus.

Fluorescence des éléments dans le 6e groupe du système périodique (vapeur de soufre, de sélénium, de tellure). — Steubing (W.). — [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 887-893]. — On se rappelle les découvertes de Steubing touchant la fluorescence de l'oxygène dans l'ultraviolet extrême (ultraviolet de Schumann) et les polémiques prolongées soulevées par ce travail. M. Steubing vient d'apporter à ses contradicteurs la meilleure des réponses, en montrant l'existence d'une fluorescence nette des vapeurs de soufre, de sélénium et de tellure. Outre l'intérêt propre de ces phénomènes, il est certain qu'ils apportent une nouvelle présomption en faveur de la fluorescence de l'oxygène, qui vient en tête des éléments ci-dessus dans le 6e groupe du tableau périodique.

La fluorescence du soufre est relativement difficile à observer. Il faut opérer sur du soufre soigneusement purifié et à température assez haute (400°-500°). En même temps la densité de vapeur de soufre doit être assez faible pour que le récipient où se fait l'observation ne présente plus aucune coloration jaune. M. Steubing est arrivé à réaliser les conditions convenables en utilisant un tube de quartz chauffé électriquement par une toile de platine. Il a pu obtenir une belle fluorescence bleu violet en éclairant la vapeur de soufre par l'arc du fer ou l'arc du charbon ; l'arc du mercure et les étincelles d'induction ne donnent rien. La lumière excitatrice de la fluorescence est comprise entre 2500 et 3200 unités Angström. Quant à la fluorescence elle-même, elle se présente sous forme d'un spectre de bandes d'apparence cannelée qui a pu être photographié et dont un cliché est reproduit à la fin de ce mémoire.

Le sélénium et surtout le tellure donnent leur spectre de fluorescence plus facilement que le soufre. Un chauffage au bec Bunsen suffit, la lumière parasite n'étant pas gênante. Pour le sélénium la région d'excitation s'étend de 13 000 jusque dans le visible, pour le tellure elle est dans la partie la plus réfrangible du visible. Quand le poids atomique augmente, le spectre de fluorescence se déplace lui aussi vers le visible : le sélénium a son maximum d'éclat vers 4471, le tellure vers 4700. Le sens de ces variations est tout à fait favorable à l'idée d'une fluorescence de l'oxygène n'existant qu'au-dessous de λ 2000.

Les spectres de fluorescence des éléments du 6e groupe ont une parenté d'aspect qu'il sera intéressant de préciser. Il est à noter que pour ces corps, comme pour les autres cas de fluorescence gazeuse, les phénomènes sont extrêmement diminués par des traces d'impuretés. L. Bloch.

Étude spectroscopique de la décharge électrique en brosse dans l'eau et dans les solutions salines. — Smith (H.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 461-475]. — Lorsque les diverses variétés de la décharge électrique sont produites à l'intérieur d'un liquide, elles prennent un caractère très différent de celui qu'elles ont dans l'air. Divers auteurs ont déjà étudié les cas de l'arc ou de l'étincelle jaillissant dans des liquides ; Konen (1902) a examiné aussi la décharge en brosse qui a lieu entre un plateau et une pointe. L'auteur a poursuivi cette étude, en photographiant les spectres des différentes parties de la décharge et en faisant varier autant que possible les conditions où elle se produit.

Dispositif. — Dans le liquide choisi (eau ou solution saline), on plonge verticalement une lame de platine et, à



Fig. 1. Fig. 2.

une certaine distance, un fil de platine contenu dans un tube de verre fermé à son bout ; le fil traverse le verre et son extrémité est de niveau avec la surface de celui-ci ; c'est à cet endroit que s'observe la décharge lumineuse (v. fig. 1 ; la figure 2 montre un fil déjà rongé par la décharge). Dans d'autres expériences, le fil est remplacé par un large tube de silice fondue, dont l'extrémité est étirée en un conduit capillaire fin et court (2 mm de longueur) ; le tube est plongé à demi dans le liquide et contient une électrode de platine qui n'arrive pas jusqu'à l'orifice capillaire. C'est alors cet orifice qui joue le rôle d'une pointe.

La décharge est produite dans le circuit secondaire d'une bobine d'induction alimentée par un courant alternatif ; on peut intercaler dans ce circuit une capacité et une distance explosive. Un miroir tournant permet de s'assurer que la décharge est presque continue (avec interruptions courtes à chaque demi-période du courant) en l'absence de la capacité ; lorsqu'on introduit cette dernière, la bande lumineuse qu'on voit dans le miroir se partage en une série de points, une vingtaine environ par demi-période. En intercalant en plus une distance explosive, le nombre de ces points diminue ; pour une distance d'étincelle suffisamment grande, les points se réduisent à un seul et l'étincelle atteint alors un état aussi condensé que possible.

L'intensité du courant de la décharge est mesurée par un couple cuivre-constantan soudé sur un fil mince de platine parcouru par le courant ; la différence de potentiel aux électrodes plongées dans le liquide est déterminée avec un électroscope gradué. L'image de la lueur qui se forme à la pointe est projetée sur la fente d'un électroscope, et le spectre est photographié entre les limites de 4 200 et 6 700 angströms.

Deux tableaux qui se trouvent dans le mémoire résument les propriétés de la décharge dans différentes conditions ;

une quarantaine de spectres sont reproduits sur une planche séparée.

Aspect de la décharge. — La forme la plus fréquente est celle de la figure 1 ; elle est accompagnée du dégagement de petites bulles de gaz qui partent de la pointe. Dans l'eau, la décharge varie suivant que l'eau est froide ou chaude ; elle est bleue dans l'eau distillée, mais rouge dans la même eau lorsqu'elle a été bouillie et refroidie ensuite. Dans les solutions diluées (sels, H_2SO_4), lorsqu'il n'y a ni capacité ni étincelle dans le circuit, les bulles ne partent plus de la pointe même, mais il se forme une grosse bulle (3 ou 4 mm de diamètre) qui se maintient stationnaire à une certaine distance de la pointe (fig. 2); de petites portions s'en détachent continuellement, à mesure qu'elle tend à s'accroître. La partie supérieure de la bulle (*b*) luit d'un bleu pâle ; une pointe jaune brillante (*j*) pénètre dans l'intérieur.

L'adjonction du condensateur rétablit l'aspect de la figure 1 ; le pinceau est petit et de couleur rose. Dans le cas d'un circuit contenant une étincelle, la décharge prend la forme de langues en zigzags lumineux ; un dégagement de grosses bulles se produit avec violence.

Le caractère de la décharge dans le tube à bout capillaire dépend en partie du diamètre de ce bout. Généralement, c'est aux deux extrémités du conduit capillaire que se produit une décharge de même forme que celle de la figure 1 ; l'intérieur du conduit est rempli de lumière. Le dégagement de gaz se fait également aux deux endroits. Dans les solutions, il se forme deux grosses bulles lumineuses, analogues à celle de la figure 2.

Spectres. — Sur les clichés obtenus, on trouve les raies de l'hydrogène, de l'oxygène, du platine, des métaux des sels dissous (Li, Na, K, Ca) et enfin du sodium et du calcium présents comme impuretés.

Pour l'hydrogène, on observe aussi bien le spectre principal (spectre à série, à savoir les raies H_α, H_β, H_γ, seules contenues dans l'intervalle examiné) que le spectre secondaire qui consiste en un grand nombre de lignes. Le spectre à série est surtout visible dans l'eau et dans les solutions très diluées : il augmente d'intensité avec la densité du courant. Dans la décharge condensée, ses raies se renforcent et s'élargissent considérablement. Le spectre secondaire varie beaucoup moins avec le courant, de sorte que pour les courants intenses il paraît très affaibli par rapport au spectre de série.

Pour l'oxygène, on observe 1° le spectre à séries ou spectre « composé », mais seulement avec des densités de courant suffisamment élevées ; 2° le spectre à raies « élémentaire ». Dans la décharge à pointe de platine, on ne trouve ce dernier que pour les courants faibles ; l'opposition qu'il y a ainsi entre les deux spectres est assez remarquable. Dans la décharge capillaire, le spectre élémentaire n'apparaît que faiblement, à l'exception du cas de l'acide sulfurique dilué, où il constitue la partie essentielle du spectre qu'on observe en dirigeant le spectroscope sur les bulles lumineuses formées aux bouts du tube capillaire.

Les raies du métal du sel dissous apparaissent dans la décharge en brosse (fig. 1); ce sont les sels de lithium (carbonate et sulfate) qui ont surtout été l'objet des expériences. L'intensité relative de ces raies varie avec la nature du sel et avec l'intensité du courant ; dans les solutions faibles, la décharge condensée les fait disparaître. Elles sont liées à des phénomènes qui se passent à la surface métallique de la pointe, car elles n'apparaissent avec intensité qu'au voisinage de celle-ci ; dans le cas du tube capillaire, elles sont très faibles. Il est intéressant que lorsqu'on observe dans un miroir tournant la décharge auprès de la pointe, les sections de la bande lumineuse qui correspondent à chaque demi-période du courant paraissent alternativement bleues et rouges ; la couleur rouge pourrait provenir du lithium qui, par un phénomène d'électrolyse, ne donnerait son spectre que lorsque le courant a une direction déterminée.

L. Kolowrat.

Sur la question de la lumière produite par les rayons canaux. — Vegard (L.). — [*Ann. d. Phys.*, **40** (1913) 711-734]. — L'auteur s'est occupé de l'étude systématique de l'émission lumineuse des gaz sous l'action des rayons canaux. Il a recherché l'influence de la pression et du potentiel de décharge sur l'intensité lumineuse des raies $H\alpha$ et $H\beta$ aussi bien pour l'observation transversale où ces raies demeurent simples que pour l'observation longitudinale où elles paraissent dédoublées par l'effet Doppler. Les variations observées dans le rapport $\frac{H\alpha}{H\beta}$ s'expliquent suffisamment d'après M. Vegard en tenant compte des deux faits suivants : 1° Toutes choses égales d'ailleurs, la raie au repos et la raie en mouvement ont des répartitions d'intensités bien différentes ; 2° le rapport d'intensité des deux raies dépend à un très haut degré du potentiel de décharge.

Nous n'entrerons pas dans le détail des résultats obtenus par M. Vegard, qui sont malgré tout fort compliqués. Nous signalons seulement le désaccord partiel tant au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental, entre ces résultats et ceux de Stark. Voici d'après M. Vegard comment on peut résumer ces divergences :

1. Le déplacement du rapport $\frac{H\alpha}{H\beta}$ observé par Stark et Steubing demeure encore inexpliqué. Les effets et les relations découvertes par Vegard ne peuvent rendre compte que d'une faible fraction de l'effet.

2. Il existe un effet de pression proprement dit sur la répartition des intensités dans une même série spectrale.

3. L'intensité de la raie en mouvement ne montre aucune variation de répartition avec la tension.

4. Les expériences de Vegard ne donnent aucun appui à l'hypothèse de Stark, que, pour les raies en mouvement d'une même série le rapport d'intensité $\frac{H\beta}{H\alpha}$ augmente avec la vitesse.

5. Les effets dits de déplacement ne sont pas attribuables à des impuretés, mais sont caractéristiques du gaz pur.

6. Les critiques de Stark aux résultats de Vegard sur le rapport entre intensité et vitesse proviennent d'un malentendu sur la définition de l'intensité.

7. Les interprétations de Stark basées sur la valeur du courant total paraissent moins sûres que celles de Vegard, où l'on utilise seulement l'énergie des rayons canaux. Les deux interprétations concordent d'ailleurs suffisamment.

L. Bloch.

Production de lumière par les rayons canaux de l'oxygène et de l'azote. — Vegard (L.) [*Ann. d. Phys.*, **41** (1913) 625-642]. — L'effet Doppler des rayons canaux existe dans l'oxygène et l'azote, mais il est beaucoup moindre que dans l'hydrogène. Pour tous les gaz étudiés, l'intensité de la raie au repos varie avec la tension suivant une loi qui peut s'énoncer ainsi : indépendamment de la pression du gaz, chaque rayon canal crée à chacun des chocs qu'il subit une quantité de lumière proportionnelle à sa force vive. La luminosité propre des rayons canaux de l'hydrogène diminue quand la tension augmente, au contraire la luminosité propre augmente par les rayons canaux de l'oxygène et de l'azote. La vitesse maximum calculée

par l'effet Doppler est à peu près proportionnelle à la racine carrée de la tension pour l'azote et l'oxygène, ce qui s'accorde avec le résultat des mesures de déviation magnétique de Wien. L'hydrogène se comporte d'une façon un peu anormale. L. Bloch.

Raies d'arc et raies d'étincelle dans les rayons canaux. — Stark (J.). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 102-109]. — M. Stark essaye de préciser la distinction classique entre les raies d'arc et les raies d'étincelle. A cet effet il convient de remarquer que les raies d'étincelle représentent certainement un degré d'excitation plus intense des atomes vibrants (température plus haute, plus grande vitesse des rayons cathodiques générateurs). Mais on n'obtient de critérium précis que si l'on cherche à comparer l'effet Doppler sur les deux systèmes de raies. M. Stark avait déjà eu l'occasion de constater que, pour les raies d'étincelle de l'oxygène, il y a un minimum d'intensité très net entre la raie au repos et la raie en mouvement. Ce minimum n'existe pas dans le cas des raies d'arc, où l'on a une dégradation continue de la lumière à partir de la position de la raie au repos. Cette différence caractéristique a été retrouvée par M. Stark et par différents collaborateurs non seulement sur l'oxygène et sur le mercure, mais encore sur l'aluminium, l'azote, le soufre, le chlore, l'iode, l'hélium. Si l'on admet avec lui la validité générale de cette distinction, on arrive à un critérium assez précis permettant de séparer les raies de haute excitation (raies d'étincelle) et les raies de basse excitation (raies d'arc). Toutes deux seraient produites par la vibration d'ions positifs, mais tandis que les raies d'arc auraient leur siège dans des ions positifs monovalents, les raies d'étincelle seraient produits par des ions positifs au moins divalents. M. Stark montre que cette hypothèse s'accorde assez bien avec ce que nous savons sur les circonstances d'apparition des deux sortes de raies soit dans les tubes à vide, soit dans l'arc proprement dit, telle paraît aussi s'accorder avec les importantes observations de J. J. Thomson. L. Bloch.

Raies d'arc et d'étincelle de l'oxygène dans les rayons canaux. — Stark (J.), Wendt (G.) et Kirchbaum (H.). — [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 770-779]. — Lorsqu'on produit les rayons canaux de O dans O_2, l'intensité de la raie au repos comme celle de la raie en mouvement augmentent beaucoup avec le voltage s'il s'agit des raies d'étincelle, et diminuent beaucoup s'il s'agit des raies d'arc. La raie d'étincelle 4150' donne une raie en mouvement où l'on distingue deux points d'inflexion dans la courbe d'intensité, ce qui correspond à la présence de trois vitesses. Les raies d'étincelle de l'oxygène se classent en deux séries, l'une plus nette, l'autre plus diffuse, et dont l'importance relative dépend des conditions de la décharge : l'étude de l'effet Doppler semble indiquer que la première série est due à l'ion O divalent, la seconde à l'ion O trivalent. Outre le spectre d'arc bien connu de l'oxygène, les auteurs ont découvert un second spectre d'arc ultraviolet de l'oxygène, comprenant les deux doublets 2857,4 — 2895,4 et 2833,5 — 2881,8. M. Stark estime que le second spectre d'arc est celui de l'ion O monovalent, le second celui de la molécule monovalente O_2.
L. Bloch.

Raies de séries de l'oxygène dans les rayons canaux (à propos d'une communication de M. Wilsar). — **Stark (J).** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 779-780]. — Les insuccès de M. Wilsar dans la recherche de l'effet Doppler de certaines raies de l'oxygène paraissent dus à l'insuffisance de son dispositif expérimental (spectrographe trop peu lumineux et trop peu dispersif) ainsi que du mauvais choix des conditions électriques de la décharge.
L. Bloch.

Sur la réflexion des rayons canaux de l'hydrogène. — Wagner (E). [*Ann. der Phys.*, **41** (1913) 209-229]. — L'effet Doppler « négatif » des rayons canaux de l'hydrogène a déjà été signalé et étudié par Stark et d'autres. Mais le dispositif employé par ces auteurs laisse subsister, d'après M. Wagner, une cause d'erreur assez importante provenant de la réflexion possible de la lumière sur la surface postérieure de la cathode. En se mettant à l'abri de cette cause d'erreur, M. Wagner est arrivé à observer et à mesurer l'effet Doppler dû à la réflexion diffuse des rayons canaux sur le verre, sur l'or et sur l'aluminium. Le pouvoir réfléchissant de ces trois substances pour les rayons canaux de l'hydrogène est à peu près le même. L. Bloch.

Sur les rayons secondaires des rayons canaux. — Baerweld (H.) [*Verh. d. deutsch. Phys. Gesselsch.*, **14** (1912) 867-874]. — Lorsque les rayons canaux rencontrent un métal, ils suscitent un rayonnement secondaire. L'intensité de ce rayonnement dépend essentiellement du nombre de particules qui frappent le métal. Par contre, elle paraît indépendante de la présence ou de l'absence de charge sur ces particules. Il en est donc tout autrement que dans le cas de la phosphorescence, où les centres chargés sont beaucoup plus actifs que les centres neutres. La différence tient sans doute à la grande conductibilité des métaux comparée à celle des sulfures phosphorescents.
L. Bloch.

Distribution et qualité du rayonnement Röntgen secondaire émis par le charbon. — Pealing (H.) [*Phil. Mag.*, **24** (1912) 765-785]. — Jusqu'à ces derniers temps, on avait toujours trouvé que le carbone n'émettait pas de rayons caractéristiques (« fluorescents » d'après Barkla) et que, par conséquent, tout son rayonnement secondaire (abstraction faite des rayons « corpusculaires » ou « cathodiques » était « diffusé » et avait la même pénétrabilité que les rayons qui l'excitaient. Sadler et Marsden ont obtenu récemment des résultats qui pouvaient être interprétés dans le sens contraire, et les expériences de l'auteur semblent également faire conclure que les rayons diffusés ne sont pas les seuls à considérer dans ce cas, mais qu'il existe en outre : 1° un rayonnement fluorescent pénétrant, observable par conséquent dans le seul cas où les rayons primaires ont eux-mêmes un pouvoir pénétrant suffisant; 2° un rayonnement « extra » qui serait excité par les rayons secondaires corpusculaires du carbone et présenterait une analogie complète avec les rayons γ produits par les rayons β des substances radioactives (v. p. ex. le travail de Gray, analysé p. 94 du tome **10** de ce journal).

Les expériences de l'auteur ont porté sur deux questions distinctes : 1° sur la distribution des rayons secondaires dans un plan qui contient le faisceau primaire; 2° sur l'absorbabilité des rayons secondaires, comparée à celle des primaires.

En partant de la théorie qui fait consister les rayons X en pulsations électromagnétiques, divers auteurs, et notamment Barkla [v. *Rad.* **8** (1911) 446] ont montré que l'intensité du rayonnement secondaire diffusé devait varier avec sa direction suivant la formule

$$I_\alpha = I_{90}(1 + \cos^2\alpha)$$

I_α étant l'intensité du rayonnement diffusé dans toute direction formant un angle α avec la direction de propa-

gation du faisceau primaire, et I_{90} la même quantité pour $\alpha = 90$. D'après les expériences de Barkla et Ayres, de Crowther et d'autres, cette formule ne se vérifie pas très bien, surtout pour de petits angles α; tout se passe comme si un autre rayonnement était superposé à celui que prévoit la théorie. L'auteur a repris les mêmes expériences, en se servant d'un dispositif analogue à celui de Barkla et Ayres. Une lame de charbon ($9 \times 9 \times 0,9$ cm) est disposée verticalement, en formant un angle de 30° avec le faisceau primaire qui est horizontal; l'ouverture d'une chambre d'ionisation est dirigée sur la lame. L'angle α entre l'axe de la chambre et la direction de propagation des rayons incidents a été égal à 150° dans une série d'expériences, et à 40° dans une autre. On a mesuré le rapport I_α/I_{90} en prenant des ampoules de dureté différente et en filtrant les rayons primaires par des écrans d'aluminium d'épaisseur variable; dans certains cas, on mettait des écrans sur le parcours des rayons secondaires, afin de voir comment le rapport en question variait lorsqu'on éliminait certains constituants de ces rayons. Pour le cas de $\alpha = 150°$, c'est-à-dire pour les rayons secondaires émis en arrière, on a trouvé que I_α/I_{90} était toujours inférieur à la valeur théorique $1 + \cos^2\alpha$; qu'il augmentait avec la dureté des primaires et qu'il était moins élevé pour les portions dures des secondaires que pour les portions absorbables. Dans le cas de $\alpha = 40°$ (rayonnement émis en avant), le rapport est supérieur à la valeur théorique; il augmente également avec la dureté des primaires, mais possède une valeur plus élevée pour les constituants durs des secondaires. Tout ceci peut s'expliquer par la présence d'un rayonnement « extra » qui serait 1° moins pénétrant que les rayons primaires, 2° émis en avant avec plus d'intensité qu'en arrière, et 3° d'autant plus fort que les primaires sont plus durs. Lorsque les primaires sont durs, il faut admettre en outre l'excitation d'un rayonnement pénétrant caractéristique du carbone; comme tous les rayonnements de ce genre, il doit être émis d'une façon uniforme dans toutes les directions.

L'existence de cette émission caractéristique est confirmée par des mesures simultanées de l'absorbabilité des rayons primaires et secondaires. Comme résultat principal, on trouve que, lorsque les primaires sont mous, les secondaires sont à peu près de la même qualité que les primaires; mais, si les primaires sont durs, les secondaires sont plus durs que les primaires, ainsi que cela doit être si le carbone possède un rayonnement caractéristique dur.

L. Kolowrat.

Théorie de la diffusion d'un rayonnement Röntgen. — **Webster (D. L.)** *Phil. Mag.*, **25** (1913) 234-241]. — On sait que lorsqu'un faisceau de rayons X traverse une lame de matière, une partie en est diffusée ou « éparpillée »; la théorie qui fait consister les rayons X en pulsations électromagnétiques demande [v. p. ex. *Rad.*, **8** (1911) 446] que l'intensité du rayonnement diffusé dans une direction formant un angle θ avec la direction de propagation du faisceau primaire soit proportionnelle à $(1 + \cos^2\theta)$. On déduit cette relation en considérant que les pulsations du faisceau primaire communiquent à chaque électron de la substance une accélération dans un plan normal au faisceau et donnent lieu à l'émission d'une onde électromagnétique par cet électron.

La relation ci-dessus a été l'objet d'assez nombreuses vérifications expérimentales (Barkla et Ayres, Crowther, Pealing et d'autres); on a toujours trouvé qu'elle n'était exacte que si θ est supérieur à une certaine limite, par exemple à 60° d'après Crowther; pour de petits angles, tout se passe comme si un autre rayonnement était superposé à celui que prévoit la théorie. Crowther a essayé d'expliquer l'origine de ce « rayonnement en excès », d'abord par une réfraction irrégulière des rayons primaires par les atomes du radiateur [v. *Rad.*, **8** (1911) 347; **10** (1913) 235], puis, dans un mémoire ultérieur [v. *Rad.*, **10** (1913) 233], par l'effet des rayons secondaires corpusculaires qui doivent produire un rayonnement « d'accélération » lorsqu'ils sont arrêtés par les atomes. L'auteur propose dans cet article une théorie différente, en partant de cette observation que les pulsations primaires doivent avoir une épaisseur finie, quoique très petite. Lorsqu'une pulsation a passé par l'endroit où se trouve un électron et en a excité la vibration, ce n'est pas seulement l'onde créée par cette vibration qu'il faut considérer en un point donné de l'espace, mais l'ensemble des ondes qui arrivent en ce point pendant tout l'intervalle de temps qui correspond à l'épaisseur de la pulsation. Les électrons qui satisfont à la condition d'émettre, à un même moment, des ondes se renforçant ainsi mutuellement, se trouvent à l'intérieur d'un volume dont on peut déterminer la forme en fonction de l'angle θ; en raison de la faible épaisseur de la pulsation, ce volume est très limité et ne peut contenir qu'un petit nombre d'électrons. On exprime la probabilité qu'il y a pour qu'il en contienne un, deux, trois, etc., pour une pulsation donnée; en passant alors à un rayonnement composé d'une grande quantité de pulsations, on obtient le nombre relatif des pulsations pour lesquelles le rayonnement secondaire arrivant au point considéré de l'espace provient respectivement d'un électron vibrant seul ou de concert avec 1, 2,... autres électrons. L'énergie du rayonnement secondaire (rayonnée par unité de temps dans un angle solide contenu entre deux cônes de demi-ouverture θ et $\theta + d\theta$) se présente comme une série de termes correspondant aux vibrations ainsi renforcées 0, 1, 2... fois; la sommation de la série s'effectue immédiatement. En déduisant de cette énergie celle calculée dans l'hypothèse que tous les électrons vibrent seuls, on obtient l'énergie du rayonnement supplémentaire pour laquelle il s'agissait de trouver une expression. L'expression définitive, que je ne transcris pas ici, permet de prévoir la plupart des résultats expérimentaux de Crowther, résumés dans les cinq conclusions qui ont été reproduites dans l'analyse citée [*Rad.*, **10** (1913) 235]. Ainsi, le « rayonnement en excès » doit être proportionnel à l'épaisseur du radiateur; il est d'autant plus intense que les rayons primaires sont moins pénétrants (c'est-à-dire que l'épaisseur des pulsations est plus grande) et que le poids atomique de la substance traversée est plus élevé. Lorsque la dureté des rayons primaires augmente, le rayonnement doit être sensiblement limité à des angles θ de plus en plus petits.

L'auteur discute également l'effet des rayons corpusculaires invoqué par Crowther pour interpréter le phénomène. Il trouve exact que les rayons doivent produire un rayonnement secondaire genre X; mais la distribution de ce dernier en fonction de l'angle θ ne peut être celle qu'on observe pour le rayonnement en excès de Crowther. Mais il est possible que ce soit par l'intermédiaire des corpuscules que soit produite une partie du rayonnement « fluorescent » étudié par Barkla. L. Kolowrat.

Production du rayonnement Röntgen fluorescent. — **Chapman (J. C.)** [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 359-370]. — Afin de satisfaire à la théorie corpusculaire des rayons X, Bragg a formulé l'opinion que les rayons fluorescents ou caractéristiques émis par les métaux sous l'effet des rayons X, constituaient un effet indirect, les rayons X n'excitant que des rayons β (rayons corpusculaires) et ceux-ci produisant à leur tour les rayons caractéristiques, en

raison du bombardement des atomes de la substance par les corpuscules. Dans deux mémoires, analysés ici [*Rad.*, 8 (1911) 27 et 445], l'auteur a publié des résultats expérimentaux qui contredisent à cette opinion; mais Bragg a critiqué ces résultats et a maintenu son point de vue dans une publication récente [v. *Rad.*, 9 (1912) 138]. C'est pourquoi l'auteur a imaginé maintenant une expérience plus directe qui semble prouver d'une manière péremptoire que ce ne sont pas les rayons corpusculaires qui produisent les rayons caractéristiques.

Deux « radiateurs » sont fabriqués en feuilles très minces de papier et d'or, superposées et pressées ensemble; chacun contient sept feuilles d'or (de 10^{-5} cm d'épaisseur) et seize feuilles de papier, mais l'ordre dans lequel elles se suivent est différent : dans le radiateur I, on a alternativement deux fois le papier et une fois l'or, tandis que dans le radiateur II toutes les feuilles d'or sont mises ensemble, de sorte que l'on a d'abord huit épaisseurs de papier, puis sept d'or, puis encore huit de papier. Lorsqu'on fait tomber un rayonnement X sur chacun de ces petits appareils, des rayons corpusculaires sont excités dans les feuilles d'or; en admettant que la théorie de Bragg soit vraie, on voit que, dans le radiateur I, les électrons produits à l'intérieur d'une feuille d'or donnée ne peuvent exciter des rayons caractéristiques de l'or que dans cette même feuille, car au sortir de la feuille ils sont totalement absorbés par le papier; par contre, dans le second dispositif, ils peuvent agir également sur les feuilles d'or voisines. Il s'ensuit que, pour un même rayonnement X incident, le radiateur II devra donner un rayonnement caractéristique beaucoup plus intense que le radiateur I; le rapport calculé est égal à 1,9. En effectuant l'expérience, c'est-à-dire en faisant tomber sur les radiateurs des rayons X de dureté variable et en mesurant les rayonnements secondaires, on a trouvé que ces derniers étaient égaux à 1 0/0 près; l'expérience est donc nettement contraire à la théorie de Bragg.

Le calcul du rapport théorique 1,9 suppose que les électrons possèdent, en sortant de chaque feuille d'or, une vitesse suffisante pour pouvoir exciter, dans le cas du radiateur II, les rayons caractéristiques de l'or dans la feuille voisine; pour vérifier qu'il en était réellement ainsi, l'auteur a fait une expérience spéciale sur l'absorption des rayons corpusculaires par les feuilles employées, et il a utilisé d'autre part, pour calculer les vitesses des électrons, les données de Whiddington sur les corpuscules libérés par les rayons X homogènes.

Dans une courte réplique parue dans le même journal [*Phil. Mag.*, 25 (1913) 657-659], Bragg conteste la légitimité de cette dernière étape du raisonnement de Chapman et rappelle que l'effet des rayons X hétérogènes émis par une ampoule ne saurait être identifié, sans autre forme de procès, avec celui d'un rayonnement homogène. Bragg annonce en même temps des résultats nouveaux qu'il est en train d'obtenir et qui semblent déjà confirmer la théorie attaquée par Chapman.

La polémique est continuée par une lettre de Chapman [*Phil. Mag.*, 25 (1913) 870]; l'auteur y fait remarquer que les rayons primaires qu'il avait utilisés étaient en réalité beaucoup plus pénétrants qu'il ne semblerait d'après les nombres communiqués; le rapport 1,9, calculé au point de vue de l'hypothèse de Bragg, ne constitue donc qu'une limite inférieure et laisse une marge aux différences qui pourraient provenir des particularités du faisceau primaire. D'ailleurs, qu'un rayonnement soit homogène ou non, il faut bien qu'il libère des électrons d'autant plus rapides que son pouvoir pénétrant est plus grand.

L. Kolowrat.

Sur la transmission des rayons X à travers les métaux. — Keene (H. B.) [*Phil. Mag.*, 26 (1913) 712-717]. — La note donne les résultats obtenus par la méthode photographique. Le dispositif expérimental est le même que celui employé par Friedrich, Knipping, Laue, etc., pour la transmission à travers les cristaux.

Les taches obtenues sur la plaque dans l'étude du faisceau réfléchi sont dues aux cristaux du métal. Le mercure, en effet, ne donne pas ces taches.

Dans l'étude de la transmission deux cas peuvent se présenter.

Dans le premier cas, on observe sur la plaque photographique une tache centrale intense. Elle correspond au faisceau non dévié. Puis, autour, on observe des stries radiales. Ce cas se présente quand on se sert de plaques métalliques travaillées longtemps à l'avance.

Dans le second cas on observe des taches symétriquement disposées autour de la tache centrale. Ce cas se présente dans l'étude de plaques métalliques nouvellement laminées.

Ces différences d'aspect sont dues à la cristallisation lente dans le métal. Les auteurs le prouvent en faisant passer le faisceau de rayons X à travers une couche de petits cristaux : on obtient alors le premier aspect. De même si on détruit la cristallisation dans la plaque métallique en la chauffant, on obtient le second aspect.

R. Girard.

Sur le passage des rayons Röntgen à travers la matière. — Hupka (E.) [*Phys. Zeitchr.*, 14 (1913) 623]. — En procédant à des photographies faites avec des rayons de Röntgen, l'auteur a eu l'occasion d'observer différentes particularités quand le faisceau de rayons Röntgen, canalisé par un tube de plomb étroit, traverse un diaphragme constitué par une feuille mince de platine. L'image produite sur la plaque photographique, au lieu d'avoir dans ces conditions la forme exacte du diaphragme, présentait une auréole étoilée, dont l'aspect avait parfois une symétrie hexagonale nette. L'aspect de l'auréole est modifié quand le diaphragme de platine est d'abord recuit, les traînées lumineuses deviennent moins denses et moins continues. M. Hupka laisse indécise la question de savoir si ces phénomènes doivent être rapprochés des effets d'astérisme observés par Allen. Le fait que des diaphragmes d'aluminium ou de fer ne donnent aucun phénomène de ce genre, que l'or donne un effet faible et que seul le platine donne des effets bien marqués, induit l'auteur à penser qu'il s'agit peut-être d'une radiation de fluorescence due aux cristaux microscopiques du métal, cristaux dont l'arrangement serait détruit ou complètement modifié par le recuit.

L. Bloch.

Sur la transmission des rayons X par les cristaux. — Terada (K.) [*Proc. Tokio Math. Phys. Soc.*, II, 7 (1913); 60-71]. — Les premières expériences ont été faites avec des cristaux, dont les faces n'étaient pas exactement orientées; dans ces conditions les taches, qui affectaient la forme d'une ellipse, n'étaient pas symétriques par rapport à la tache centrale. Ceci amena l'auteur à penser que les faisceaux réfléchis se trouvent sur un cône circulaire dont le faisceau incident forme une des génératrices, rencontrant le plan de l'ellipse à l'extrémité du grand axe. Les mesures ont pu être exécutées à l'aide d'un écran fluorescent; les taches se voyant très nettement, si l'on fait tourner le cristal autour d'un axe, les systèmes elliptiques de taches apparaissent et disparaissent sur l'écran l'un après l'autre, ce qui montre bien la disposition des rayons réfléchis sur des cônes circulaires, un système ellip-

tique de cônes apparaissant et disparaissant l'un après l'autre sur l'écran. On peut toujours choisir l'un de ces axes, tel que l'angle semivertical de l'un des cônes diminue constamment jusqu'à ce que toutes les taches disposées sur la section elliptique de ce cône soient entraînées pour ainsi dire dans la tache incidente. Si l'on continue à faire tourner le cristal, le système elliptique des taches, émerge du côté opposé de la tache non déviée, et les dimensions de l'ellipse augmentent constamment. En même temps un autre système de taches s'approche de la tache non déviée et ainsi de suite.

Pour déterminer la position des axes des cristaux qui donnent naissance chacun à un système conique de rayons réfléchis, le cristal (sel gemme ou fluorine) est placé sur la platine d'un goniomètre, et on le fait tourner autour de l'un de ses axes cristallographiques ou autour d'un axe divisant, en parties égales, l'angle compris entre deux axes cristallographiques. On amène les taches en coïncidence avec les taches non déviées, et on lit la graduation. Les directions de ces cônes coïncident toujours avec des directions dans les cristaux qui sont tout à fait particulières au point de vue cristallographique.

L'expérience est en parfait accord avec la théorie, les taches sont bien formées par des rayons réfléchis, par des plans réticulaires se coupant les uns les autres dans les rangées correspondantes.

L'examen des clichés de Laue, Friedrich et Knipping est favorable à cette théorie. Ed. SALLES.

Sur la structure des maxima dans les phénomènes d'interférence des rayons X. — Wulff (G.) et Uspenski (N.). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 783-785]. — On sait que les taches d'interférence fournies par réflexion ou réfraction sur un cristal par les rayons Röntgen présentent une structure striée dont on a donné diverses explications, mais qui demeure malgré tout assez énigmatique. On a même prétendu qu'il s'agissait là d'interférences d'ordre supérieur et essayé de déduire de l'écart des stries une valeur de la longueur d'onde des rayons Röntgen. Les auteurs montrent que cette façon de voir est inacceptable et en même temps ils ont fait quelques expériences d'où l'on peut tirer des suggestions intéressantes sur l'origine des stries en question. Envoyant un pinceau de rayons Röntgen sur une lame de clivage de sel gemme de façon que l'incidence soit la même (et d'ailleurs très faible) à la fois sur une face de cube et sur une face de rhombododécaèdre, ils montrent que la théorie simple de Wulff laisse prévoir une image d'interférence composée d'un cercle et d'une ellipse. Ce cercle et cette ellipse existent en effet sur les clichés. Mais chaque tache offre les stries dont il a été question plus haut. MM. Wulff et Uspenski ont constaté que l'écart et la position des stries dépendent beaucoup de la région du cristal où tombe le pinceau de rayons Röntgen; ils se modifient aussi par une rotation du cristal de 90° dans son plan, qui ne devrait rien changer par raison de symétrie. Enfin, certains cristaux dont la surface présentait des plages un peu en retrait l'une par rapport à l'autre, ont présenté avec une netteté particulière la séparation du système de taches en groupes indépendants. Tout ceci indique que les stries sont très vraisemblablement produites par la superposition approchée d'images d'interférence dues à des régions de cristal d'orientation très légèrement différentes. La plupart des cristaux naturels présentent des régions de ce genre, et il semble bien que le phénomène des stries doive être attribué à cette cause plutôt qu'à des interférences d'ordre supérieur. L. BLOCH.

Sur l'interférence des rayons Röntgen. — Wulff (G.) et Uspenski (N.). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 785-787]. — En faisant tomber un faisceau de rayons Röntgen sur une lame de sel gemme orientée de façon que l'incidence soit la même sur une face du cube et sur un des plans diagonaux, on obtient une figure d'interférence dont la structure est conforme à la théorie de Wulff-Laue. On distingue en particulier deux maxima intenses, dus à la réflexion du rayon incident sur les faces du cube et du rhombododécaèdre. Séparant les deux rayons correspondants au moyen d'un écran de plomb percé de deux trous et recevant chacun de ces rayons sur un nouveau cristal de sel gemme de même orientation, on constate que le premier donne une image d'interférence intense par réflexion sur le plan diagonal, mais qu'il ne donne rien par réflexion sur la face du cube, le second rayon ne donne rien du tout. Les auteurs montrent que ces apparentes anomalies sont au contraire des confirmations nouvelles de la théorie de Wulff-Laue, les maxima absents étant ceux qui correspondraient à des interférences avec opposition de phase, car la longueur d'onde fondamentale est doublée par la réflexion. L. BLOCH.

Note préliminaire sur l'interférence des radiations de Röntgen. — Barkla (C.G.) et Martyn (G. H.) [*Proc. Phys. Soc. Londres*, **25** (1913) 206-215]. — On connaît[1] les phénomènes de diffraction présentés par les rayons Röntgen tombant sur un milieu cristallisé. Les auteurs[2] avaient pensé, indépendamment de Barkla, que ces phénomènes étaient dus à des réflexions sur les plans réticulaires des cristaux. Faisant tomber en effet un pinceau étroit issu d'une source ponctuelle sur un cristal de sel gemme (cubique), ils obtiennent à l'émergence un faisceau convergent en un point P qui serait symétrique de la source par rapport à la normale à un système de plans réticulaires. Ce faisceau convergent paraît être non une radiation X fluorescente, mais une radiation X dispersée, car il a même pouvoir pénétrant que la radiation primitive.

Interposant sur le faisceau avant le point P une plaque photographique, on observe dans la tache des franges régulièrement espacées, que l'on peut expliquer en admettant une interférence des faisceaux réfléchis par les divers plans réticulaires d'un même système. Il devient alors possible, en admettant que les molécules de sel gemme occupent les nœuds du réseau, de calculer la longueur d'onde de la radiation de Röntgen. Si on suppose que la molécule est NaCl, on trouve pour cette longueur d'onde 6×10^{-10} cm.; elle augmenterait, si la molécule était plus compliquée.

Si on augmente l'étendue de la source, les franges s'estompent, mais il apparaît dans la tache une variation périodique d'intensité; on aperçoit des bandes régulièrement espacées contenant environ huit franges. Un tel effet est explicable — sans qu'on prétende donner la vraie raison — en admettant qu'il existe dans les molécules un deuxième plan de réflexion. La largeur des bandes, d'après une expérience, paraît diminuer quand augmente le pouvoir pénétrant.

En résumé, il paraît peu douteux qu'on ait affaire à des phénomènes d'interférence, les premières franges étant spécialement des espèces de spectres de différents ordres et les larges bandes étant l'analogue d'un système de figures d'interférence. A. FOCH.

Sur l'effet photographique des rayons X et sur les spectres de ces rayons. — Barkla (C. G.) et

1. FRIEDRICH, KNIPPING et LAUE, *Le Radium*, **10** (1913) 47-57.
2. *Nature* **90** (1913) 647 ; *Le Radium* **10** (1913) 239.

Martyn (G. H.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 296-300]. — Un faisceau de rayons X « fluorescents », caractéristiques d'un élément particulier, traverse une fente rectangulaire à bords d'aluminium, découpée dans un écran de plomb, et tombe sur une plaque photographique enveloppée dans du papier noir; une autre portion des mêmes rayons agit simultanément sur un électroscope, et on prolonge l'action jusqu'à ce que la déviation de l'électroscope ait atteint une valeur convenablement choisie qui reste la même pour toutes les expériences. En opérant successivement avec les rayonnements caractéristiques de divers métaux et en comparant les noircissements produits sur la plaque, on a une mesure de l'effet chimique des rayons, en fonction de leur qualité[1].

Pour représenter graphiquement les résultats, les auteurs se servent ici d'une autre échelle que dans les mémoires précédents de Barkla et de ses collaborateurs [voir, par exemple, *Rad.*, **10** (1913) 28]; au lieu des coefficients d'absorption des rayons dans l'aluminium, ils portent en abscisses les valeurs (hypothétiques) des longueurs d'onde, calculées de la façon suivante [voir aussi *Rad.*, **10** (1913) 288]. On a vérifié que l'émission des électrons sous l'effet de rayons ultraviolets de fréquence ν satisfait à la relation $h\nu = mv^2/2$, où m et v sont la masse et la vitesse initiale d'un électron, et h la constante de Planck; à partir de cette formule, Richardson et Hughes ont déduit des valeurs expérimentales de h [5,4 ou $5{,}6.10^{-27}$ ergs $\times$ sec], assez proches de la valeur théorique $6{,}55.10^{-27}$. Si l'on étend cette relation aux rayons X caractéristiques, et qu'on fasse usage du résultat de Whiddington [voir *Rad.*, **9** (1912) 254], d'après lequel la vitesse des électrons libérés par les rayons X d'un métal ayant un poids atomique w, est égale à $w.10^8$ cm/sec, on calcule immédiatement ν et, par conséquent $\lambda = \pi c/\nu$. On a, par exemple (en posant $h = 5{,}6.10^{-27}$), pour les rayons de l'argent (série K) :

$$\lambda = 0{,}35.10^{-8} \text{ cm} = 0{,}35 \text{ angströms};$$

on sait que la limite du spectre ultraviolet connu est voisine de 1000 angströms.

La courbe représentative de l'effet photographique, tracée avec la nouvelle échelle des abscisses, est donnée sur la figure ci-contre; les ordonnées de la courbe en trait plein sont les noircissements relatifs obtenus comme il a été dit plus haut, et la courbe en pointillé montre l'absorption des rayons dans le bromure d'argent. On voit que les deux effets varient parallèlement et présentent des coudes aux endroits qui correspondent aux « longueurs d'onde » des rayonnements caractéristiques de l'argent et du brome (autrement dit avec raies spectrales de ces deux éléments). Toutefois, les effets ne sont pas proportionnels entre eux, car la couche sensible de la plaque ne consiste pas seulement en AgBr, mais surtout en gélatine, qui prend également part à l'absorption et à l'émission des rayons.

L. Kolowrat.

Sur la mesure du noircissement des clichés obtenus avec les rayons Röntgen à travers une fente en forme de coin. — Koch (P). [*Ann. der Phys.*, **40** (1913) 797-811]. — L'auteur montre que son nouveau microphotomètre enregistreur convient pour mesurer les variations du noircissement dans les images de rayons Röntgen obtenues par Walter et Pohl. Il sera possible à l'aide de cet instrument comme aussi avec le microphotomètre de Hartmann, de décider par l'étude des clichés si les rayons Röntgen subissent la diffraction et quelle est éventuellement leur longueur d'onde.

L. Bloch.

1. Les effets ainsi mesurés ne correspondent pas à des quantités d'énergie égales, car, à égale intensité, les rayons plus abordables causent évidemment une ionisation plus grave dans l'électroscope. Le trajet des rayons dans l'électroscope est de 8 cm.

Expérience de cours sur la polarisation des rayons Röntgen. — Wagner (E.). — [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 787-788]. — Il s'agit simplement d'un modèle optique destiné à imiter les rayons Röntgen primaires, secondaires et tertiaires. Un liquide trouble est placé dans un tube saccharimétrique muni d'une tubulure rectangulaire aboutissant dans une cuve d'observation. Le faisceau primaire de l'arc donne un faisceau polarisé secondaire qui suscite dans la cuve une luminosité tertiaire très inégale dans deux directions perpendiculaires.

L. Bloch.

Remarque sur le travail de G. Zemplen (fréquence des rayons Röntgen et hypothèse des quanta). — Seitz (W.) [*Phys. Zeitsch.*, **14** (1913) 659-660]. — L'auteur essaye de rétablir l'accord entre la théorie des quanta et les valeurs actuellement admises pour la longueur d'onde des rayons Röntgen. Il pense qu'on doit y arriver en tenant compte des rayons Röntgen les plus mous, qui sont aussi les plus nombreux, et qui sont absorbés soit par le verre, soit par la substance de l'anticathode.

L. Bloch.

L'effet photo-électrique. — Page (L.) [*Amer. Journ. of Sc.*, **36** (1913) 501-508]. — Richardson et Compton ont montré il y a deux ans que si, dans les mesures de l'effet photo-électrique, on tient compte de la différence de potentiel au contact entre le métal émissif et l'électrode réceptrice, le point de saturation est indépendant de la longueur d'onde de la lumière ultra-violette et de la nature du métal et correspond toujours au potentiel zéro.

L'auteur désire vérifier ces conclusions et élucider dans la mesure du possible la question de la différence de potentiel au contact entre métaux. La chambre photoélectrique en verre A est fermée par une plaque de laiton B.

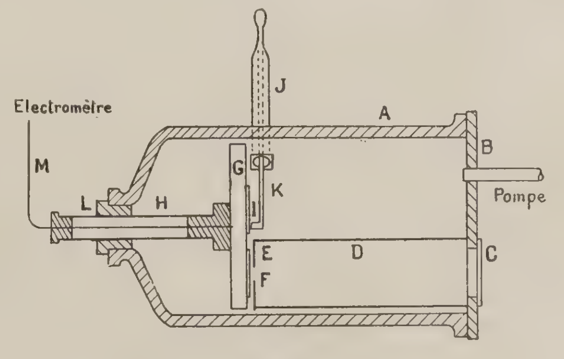


Fig. 1.

La lumière traverse la fenêtre de quartz C, et le tube D, sort par l'ouverture E de 8^{mm} de diamètre (le faisceau lumineux n'ayant lui-même que 4^{mm} de diamètre). G est un disque de métal qu'on peut faire tourner de l'extérieur (joint L). On peut, au moyen du grattoir d'acier I, décaper les surfaces des disques métalliques avant de les exposer à la lumière. L'intérieur du récipient était garni de toile de laiton reliée à B et à I, le tout pouvant être porté au potentiel voulu. Source de lumière : λ 2460 et 2190 d'une lampe à mercure en quartz.

Dans les premières expériences, le tube H (réuni au sol) était en cuivre. Ensuite, il fut remplacé par un tube en aluminium. Les disques métalliques éclairés étaient en cuivre, zinc ou aluminium. L'effet de la lumière réfléchie s'est montré négligeable. On faisait les lectures suivantes : détermination rapide du point de saturation ; puis observation du maximum de vitesse pour une exposition de dix à vingt secondes.

Fig. 2 à 7.

Les figures de 2 à 7 montrent les courants photoélectriques observés en fonction des potentiels accélérateurs positifs (en volts) appliqués à l'électrode réceptrice. Les lignes en trait plein correspondent à la λ Hg 2190, les lignes en pointillé à Hg 2460.

Toutes les courbes montrent bien que le point de saturation est indépendant de la λ utilisée. On voit aussi que pour une λ donnée, le maximum de vitesse est indépendant de la nature du métal éclairé. Le déplacement des courbes de 0,9 volt vers la gauche, quand l'électrode d'aluminium est remplacée par une électrode de cuivre (que les métaux soient décapés ou non), est une confirmation du résultat dû à Richardson et Compton que l'on doit construire les courbes de l'effet photoélectrique en tenant compte de la différence de potentiel de contact. Le point de saturation qui correspond aux courbes aluminium — aluminium (non décapé) et cuivre — cuivre (non décapé) correspond à peu près exactement au potentiel zéro.

Le déplacement des points de saturation vers la droite par décapage (visible aussi sur les courbes) paraît jeter quelque lumière sur la nature de la différence de potentiel de contact. L'effet du décapage doit être, d'après ce déplacement, de rendre le métal plus électropositif. Il semble donc que la différence de potentiel de contact ne peut pas être due essentiellement à une double couche sur la surface du métal, quoique la présence d'une telle couche puisse, bien entendu, la modifier. Car, d'après la théorie qui attribue le rôle essentiel à la couche superficielle, le métal devrait être plus électropositif lorsqu'il en est recouvert.

L. Brüninghaus.

Note sur un potentiel atteint par une cellule photoélectrique dans l'obscurité. — Woodrow (J. W.) [*Phys., Rev.*, **2**, (1913) 198]. — L'auteur a publié il y a un an un travail dont il semblait résulter que les métaux fortement photo-électriques placés dans l'obscurité libéraient des particules positives. En réalité, de nouvelles expériences ont montré que cette charge était due à une fuite par la surface de l'isolant en verre, à partir du potassium chargé positivement par rapport à l'électrode de platine. En effet, un champ magnétique assez fort pour écarter les ions positifs de l'électrode de platine, ne produit aucun effet sur le courant observé. Il fut d'autre part trouvé que le courant disparaissait en utilisant l'ambre comme isolant, et en y insérant un anneau de garde de platine. L'accroissement du courant avec la température paraît dû à l'augmentation de conductibilité du verre, et à la condensation de la vapeur du métal alcalin sur les parois de la cellule.

L. Brüninghaus.

La visibilité relative des différentes couleurs du spectre. — Houstoun. (R. A.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 715-722]. — Ce travail a été fait, sous la direction de l'auteur, par un groupe d'étudiants de l'université de Glasgow ; il a consisté à déterminer, pour 52 observateurs différents, la « courbe de luminosité » qui représente, en fonction de la longueur d'onde, la luminosité des intervalles spectraux correspondants ; la moyenne de ces courbes a servi ensuite à construire une « courbe de visibilité », la visibilité en

un point quelconque du spectre étant définie comme le quotient de l'intensité surfacique (en bougies par cm²) d'un intervalle donné par l'énergie rayonnée dans ce même intervalle (exprimée en ergs par cm² et par sec). Le mémoire est à rapprocher de celui de H. E. Ives [v. *Rad.*, **10** (1915) 275], paru après que les présentes expériences eurent été terminées.

La méthode employée a été celle d'égale clarté, mais on a adopté une disposition particulière du champ photométrique. Derrière l'oculaire d'un spectroscope de Hilger à déviation constante, deux petits prismes A à réflexion totale laissent entre eux un intervalle de 0,1 mm; les miroirs M et M' réfléchissent sur ces prismes les rayons d'une surface blanche éclairée par un lampe à incandescence. L'oculaire est au point sur les arêtes nettement taillées qui forment l'intervalle entre les prismes A, et l'observateur voit une bande étroite au spectre bordée de chaque côté par une plage blanche; on agit sur la fente micrométrique du spectroscope jusqu'à ce que la bande paraisse exactement aussi lumineuse que les deux plages. La source qui produit le spectre est une lampe à incandescence (pareille à celle qui illumine l'écran), placée derrière un verre dépoli, contre la fente du spectroscope; cette lampe a été comparée à un étalon Hefner, et on a adopté les données de K. Angström pour la distribution d'énergie dans le spectre de ce dernier. Il faut aussi tenir compte: 1° de l'absorption inégale des diverses parties du spectre par le verre du prisme etc.; 2° du fait que le spectre n'est pas normal, c'est-à-dire qu'une largeur donnée de la fente comprend un intervalle variable de longueurs d'onde.

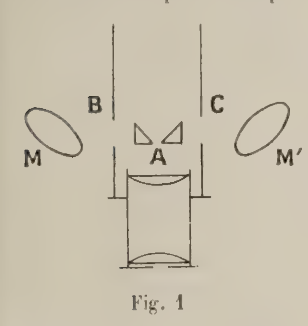


Fig. 1

Chaque observateur devait construire quatre courbes, deux pour un éclairement de 1/2 bougie-mètre (avec un diaphragme de 7 mm. de diamètre à l'oculaire) et deux autres pour 1/600 de bougie-mètre. Avec la seconde valeur de l'éclairement, il se fait déjà sentir une influence considérable de l'effet Purkinje (sensibilité relativement grande que l'œil possède pour le bleu lorsque l'éclairement est faible[1].

On trouve reproduites dans le mémoire :

1° Les deux courbes de luminosité obtenues en prenant les moyennes des courbes déterminées par chacun des 52 observateurs; elles ont leur maxima respectivement à 576 mμ (1/2 lux) et 510 mμ (1/600 lux);

2° Les deux courbes de visibilité calculées à partir des précédentes en les ramenant à un spectre normal et à une absorption constante et en divisant les ordonnées par celles de la courbe de distribution d'énergie. Les maxima correspondants sont à 502 μμ et à 466 μμ.

L. Kolowrat.

1. Ives, (*loc. cit.*) considère 7 bougies-mètre sans diaphragme comme la limite inférieure de l'éclairement désirable dans ces mesures.

Sur un nouvel ultramicroscope. — Zsigmondy (R.). — [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 975]. — Le condenseur de lumière est un objectif de microscope identique à celui du microscope principal. Ces deux objectifs sont placés en contact, perpendiculairement l'un à l'autre, de façon qu'une goutte du liquide à étudier reste fixée facilement au contact des deux lentilles frontales. On a ainsi l'avantage de pouvoir se passer de cuvette spéciale en même temps qu'on utilise les avantages de l'immersion. Il en résulte un gain notable de lumière, et l'on peut aisément observer avec ce dispositif les particules ultramicroscopiques les plus petits même dans un liquide fortement coloré.

L. Bloch.

Les propriétés photoélectriques et la résistance au contact de minces couches cathodiques. — Stuhlmann (O.), et Compton (K. T.). — [*Phys. Rev.*, **2** (1913) 199-210]. — Des formules connues d'Einstein et de Richardson permettent de relier respectivement la vitesse d'émission photoélectrique des électrons par les métaux à la fréquence des radiations utilisées, et la différence des travaux de libération des électrons de deux métaux à leurs différences de potentiel au contact. Ces relations avaient jusqu'à présent été vérifiées, dans la limite d'exactitude des mesures. Mais on a réussi récemment à obtenir par voie photoélectrique des vitesses d'émission des électrons beaucoup plus considérables que celles que permettent de prévoir les théories des auteurs cités plus haut. Le présent travail a été entrepris dans le but de découvrir si ces grandes vitesses sont bien réelles, ou seulement apparentes. Il y a, en effet, dans la vitesse des électrons émis photoélectriquement, à faire deux parts : 1° la vitesse initiale exacte à laquelle les électrons sont émis; 2° une vitesse acquise après l'émission, due à la force exercée sur les électrons, dont l'origine est la différence de potentiel de contact entre l'électrode émissive et l'électrode réceptrice. On ne doit, bien entendu, prendre en considération que le premier effet; la distinction fut jusqu'à présent négligée.

L'appareil utilisé est représenté sur la figure ci-jointe.

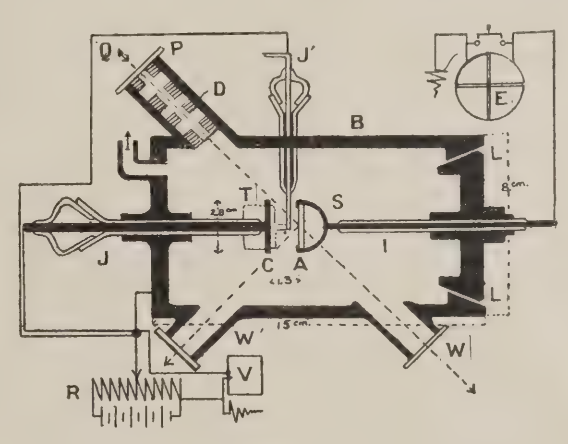


Fig. 1

BB est un vase cylindrique de laiton de 15 cm de longueur et 8 cm de diamètre. Il est fermé à une extrémité par un couvercle tourné soigneusement et plan scellé à la cire suivant le joint LL. La tige I, isolée, traverse ce couvercle et porte à son extrémité un étrier S supportant la plaque A sur laquelle la couche métallique à essayer sera déposée et étudiée. Cette plaque a 2 cm² et est reliée à l'électromètre E donnant 190 divisions par volt à un mètre. Les couches étaient pulvérisées sur A par une cathode en platine C, qui, après cet usage, pouvait être écartée en manœuvrant le joint de verre J. La lumière d'un arc au mercure Q traversait la fenêtre de quartz P et, si A était une plaque de quartz, ressortait du récipient par W, tandis que la lumière réfléchie passait par W : il n'y avait donc pas à considérer d'émission d'électrons par l'action de la lumière sur les parois de l'appareil. Celui-ci pouvait être chargé au potentiel voulu par le potentiomètre R. On déterminait de la sorte

l'énergie cinétique initiale maxima des électrons (exprimée par son équivalent en volts), en déterminant le potentiel négatif du récipient nécessaire pour que l'électromètre ne manifeste aucune déviation (potentiel mesuré directement en V). Lorsqu'on désirait mesurer des courants de saturation, le récipient était chargé à un potentiel assez élevé et on observait la loi de déviation de l'électromètre.

Pour tenir compte de la différence de potentiel de contact entre le laiton du récipient BB et la couche métallique A, on a utilisé la méthode de Kelvin.

On pouvait dans ce but manœuvrer du dehors au moyen du joint J' une plaque en laiton T de mêmes dimensions que A, de façon à l'amener près de A.

Les mesures photo-électriques ont toutes été faites à une pression inférieure à 5. 10^{-6} centimètre.

Dans ces conditions, les hauts potentiels annoncés par divers expérimentateurs et en désaccord avec la théorie ne se sont pas manifestés, le potentiel le plus élevé ayant été de 3 volts, 9. Cependant les hauts potentiels observés, en particulier par Dike et Brown, ne paraissent pas dus à des forces électromotrices de conctat, mais à la présence à la surface de la couche métallique de traces de graisse ou de cire. L'auteur a, en effet, en couvrant volontairement de cire la pellicule métallique, obtenu des potentiels beaucoup plus élevés (jusqu'à 57 volts) que ceux observés au cours des expériences correctes.

A la suite de ces résultats, l'auteur décrit quelques expériences curieuses montrant que la valeur du courant de saturation dépend, dans une large mesure, de la nature du dépôt de la couche de métal A, et de la façon dont le contact est établi. En général, la valeur du courant de saturation croît au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente, jusqu'à une certaine épaisseur à partir de laquelle le courant de saturation acquiert une valeur constante. Dans certains cas, cependant, le courant de saturation croît d'abord pour diminuer ensuite et reprendre de grandes valeurs, lorsque la durée de pulvérisation cathodique s'accroît de façon régulière. Des questions de contact doivent intervenir ici. Une résistance au contact s'ajoute à la résistance propre de la couche mince. L. Brüninghaus.

Les propriétés photoélectriques et les résistances au contact de minces couches cathodiques. — II. Stuhlmann (O.) et **Compton (K. T.)** [*Phys, Rev.*, **2** (1913) 527-528]. — Cette note contient la fin et les conclusions du mémoire des mêmes auteurs précédemment analysé ; nous en extrayons les résultats non déjà signalés plus haut.

Les minces couches cathodiques de platine émettent des photoélectrons avec une vitesse maximum au moins approximativement égale à celle des photoélectrons du platine ordinaire. Les courants de saturation de couches pulvérisées paraissent plus grands que ceux obtenus avec le platine ordinaire. Ils croissent de façon à peu près logarithmique avec l'épaisseur de la couche et sont par suite proportionnels à la quantité de lumière qu'elle absorbe.

La façon dont on établit le contact avec les pellicules cathodiques a une grande influence sur les propriétés électriques de celles-ci lorsqu'elles sont très minces.

L. Brüninghaus.

Ionisation

Sur les conditions de température et de surface qui affectent l'ionisation positive du platine chauffé. — Sheard (C.) et **Woodburg (D. A.)** [*Phys. Rev.* **2** (1913) 288-298]. — Il existe dans le platine, comme impuretés, deux substances capables d'émettre des thermions, dont l'une (probablement le sodium) est plus volatile que l'autre. En continuant à chauffer le métal, on observe, à une température convenable, deux types de courbes d'intensité de courant en fonction du temps : l'une manifestant une décroissance avec le temps à partir d'un maximum initial ; l'autre admettant, après deux ou trois minutes de chauffe, un maximum suivi de la chute habituelle.

L'émission thermionique d'un fil qui a perdu son pouvoir émissif peut être ramenée au voisinage de sa valeur initiale par chauffage à la flamme d'un bec Bunsen, par chauffage électrique dans l'hydrogène ou enfin par lavage du fil aux acides. A ces trois actions correspondent, on le sait, des modifications de l'état de la surface du fil, qui paraît donc avoir une influence directe sur l'émission des ions. L. Brüninghaus.

Absorption de chaleur produite par l'émission d'ions par les corps chauds. — Cooke (H. L.) et **Richardson (O. W)** [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 624-643]. — Une note préliminaire concernant ce travail a déjà été analysée ici [*Rad.*, **10** (1913) 225]. D'après une formule déduite par M. Richardson en 1903 et s'appliquant à l'émission photoélectrique comme à l'émission thermoionique, un corps dont s'échappent des ions doit perdre par unité de temps une quantité d'énergie égale à

$$i\left[\Phi + \frac{2R}{e}(\theta - \theta_0)\right] \qquad (1)$$

où i est l'intensité du courant qui constitue l'émission, Φ la différence de potentiel qui mesure ($mv^2/2 = e\Phi$) l'énergie qu'il faut dépenser pour faire sortir un électron de la substance (autrement dit, la différence des énergies potentielles que l'électron possède à l'extérieur et à l'intérieur), e la charge élémentaire, $\theta - \theta_0$ l'excès de la température du corps sur la température ambiante. La perte d'énergie se traduit par un refroidissement du corps, et c'est ce refroidissement que les auteurs se sont attachés à mesurer, ce qui n'est pas évidemment un problème facile. Des mesures à ce sujet ont déjà été faites par Wehnelt et Jentzsch et par Schneider ; l'effet observé a été considérablement plus grand que l'effet prévu par la formule (1), mais les auteurs du présent travail pensent que cela pouvait être dû à des erreurs de méthode.

Voici le schéma du dispositif employé par les auteurs. Le corps qui émet les ions est un filament d'osmium L, chauffé par un courant ; il est disposé suivant l'axe d'un cylindre H. Le courant thermo-ionique produit par l'arrivée des ions sur le cylindre est envoyé dans le circuit HTK_2PQE et fait dévier le micro-ampèremètre T. Le fil constitue en même temps une des branches d'un pont Wheatstone qui sert à mesurer la variation de sa résistance produite par le refroidissement ; un courant fourni par la batterie B_1 est employé à la fois pour chauffer le fil et pour actionner le pont. On observe le changement de résistance qui se produit lorsque le courant thermo-ionique est arrêté par interposition d'une f. é. m. convenable B_2 dans son circuit ; on compare ce changement à celui que produit une variation connue de la résistance du circuit principal (ce qui revient à une variation connue de l'énergie fournie au système par unité de temps) ; à cet effet, on shunte une résistance-étalon M (1 ohm) par une résistance N de 100 ohms. En faisant cette comparaison pour les deux directions opposées du courant principal et en tenant compte de deux corrections dont il sera question tout à l'heure, on arrive à déterminer la valeur de l'expression (1).

Les circuits doivent être disposés de telle sorte que le

courant thermo-ionique n'influe pas directement sur le galvanomètre G du pont, mais seulement en tant qu'il produit un refroidissement du fil; pour cela, le courant qui arrive au cylindre H est retourné au fil L à travers deux points P et Q situés aux deux bouts d'une bifurcation constituée par deux résistances égales (v. la figure), ce qui équivaut à le faire arriver sur le milieu de la résistance du bras CE; si l'émission d'ions par le filament est également symétrique par rapport à son centre de résistance, l'équilibre du pont n'est pas directement troublé par le courant HTK_2PQE. Ceci n'est vrai toutefois que si le courant dans G est rigoureusement nul; en pratique, la compensation n'est

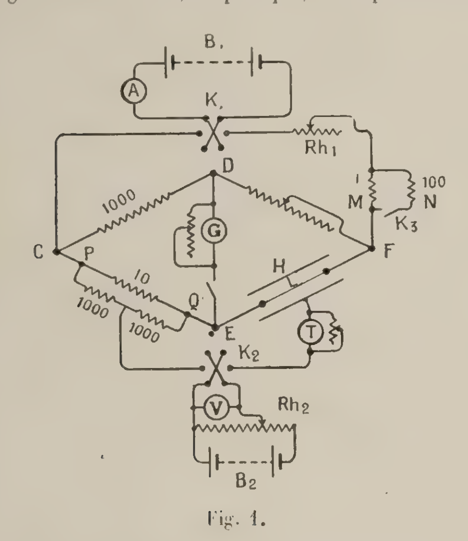


Fig. 1.

pas complète, mais la correction à introduire de ce chef s'obtient immédiatement lorsque le changement de résistance a été mesuré pour les deux directions du courant. Dans une autre variante de la méthode, les extrémités P et Q de la bifurcation sont réunies à E et à F; des considérations analogues s'appliquent à ce cas.

Outre le refroidissement causé par l'émission, le courant thermo-ionique provoque dans le fil L un échauffement par l'effet Joule; ceci donne lieu à une seconde correction importante qui se déduit, comme la précédente, sans expériences spéciales.

Les mesures se font dans l'ordre suivant. On règle le courant de la batterie B_1 de façon à porter le fil à une température convenable; on contrebalance le courant thermo-ionique au moyen de la batterie B_2 et on ajuste la résistance du bras DF pour mettre le pont en équilibre. En supprimant alors la f. é.-m. B_2, on note les déviations de T et de G; on répète cette mesure plusieurs fois, en ouvrant et en fermant alternativement le commutateur K_2 à des intervalles d'une demi-minute. On arrête de nouveau le courant thermo-ionique et on prend une seconde succession de lectures en faisant varier la résistance M à l'aide de la clef K_3. On refait tout ceci après avoir renversé le courant principal en tournant le commutateur K_1; l'ensemble des deux séries de mesures permet de calculer la quantité d'énergie (1) perdue par le filament par unité de temps.

Les auteurs réunissent en un tableau les détails de 37 expériences, dont 18 ont été faites d'après la première modification de la méthode (P et Q reliés à C et E, comme sur la figure) et 19 d'après la seconde (P et Q reliés à E et F). On a tâché de faire varier autant que possible les diverses conditions expérimentales, en particulier la température du filament; les courants thermo-ioniques T ont été compris entre 20 et 800 milliampères. La température du filament n'a été estimée qu'approximativement et on a compté partout 0,3 volts pour le second terme dans (1). Les valeurs de Φ se trouvent être aussi concordantes qu'il est possible dans des expériences de ce genre; la valeur moyenne est de 4,7 volts. Il semble y avoir néanmoins une petite augmentation de Φ avec le courant T, par conséquent avec la température θ. La valeur de Φ est proche de celles que les auteurs ont trouvées précédemment pour le platine [v. *Rad.* **8** (1911) 83], par la mesure de l'effet opposé, c'est-à-dire de l'échauffement d'une surface de métal qui reçoit des ions thermiques de l'extérieur; elle s'accorde aussi avec les expériences de M. Richardson sur la variation de l'émission électronique du Pt avec la température. L'ensemble des résultats constitue une confirmation sérieuse de la théorie que M. Richardson a développée, concernant la nature de l'émission d'électricité par les corps chauffés. L. Kolowrat.

Sur les porteurs du courant négatif thermo ionique dans le vide. — Owen (G.) et Halsall (R. [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 735-739]. — A l'exemple de M. Richardson, on appelle courant thermo-ionique celui que produit la décharge d'électricité par un corps incandescent; les ions thermiques peuvent être positifs ou négatifs. On n'est pas bien d'accord sur la nature des premiers; quant aux seconds, tous les observateurs trouvent qu'ils sont, tout au moins en grande partie, des électrons libres. Cependant, comme les métaux dégagent, à haute température, des gaz absorbés et sont capables aussi de se « désintégrer » eux-mêmes [v. *Rad.*, **10** (1913) 323], on peut se demander si une certaine dose d'ions négatifs gazeux ou métalliques n'est pas mélangée à ces électrons; quelques résultats obtenus par l'un des auteurs en 1904 étaient de nature à le faire supposer. Dans le présent travail, les auteurs ont examiné l'émission d'ions négatifs par des fils de palladium, de platine (pur ou du commerce) et d'iridium, chauffés par un courant électrique; le résultat trouvé est, qu'à la précision des mesures, tous les ions négatifs sont des électrons.

Le plateau inférieur d'un condensateur est chargé à — 200 volts, et l'autre plateau relié à un électromètre ou à un galvanomètre. On place le fil examiné parallèlement au premier plateau, à une petite distance de sa surface; le plateau est coupé en deux diamétralement, et les deux extrémités du fil sont fixées sur les deux moitiés. Le fil est ainsi chargé au potentiel du plateau, et on peut en même temps le faire traverser par un courant. L'appareil se trouve entre les pôles d'un électro-aimant; suivant la méthode bien connue de J. J. Thomson, on détermine le champ magnétique nécessaire pour dévier les trajectoires des ions de telle sorte qu'ils cessent tout juste d'arriver sur le plateau supérieur; en connaissant la distance des plateaux et les valeurs des deux champs, on est tout de suite fixé sur le rapport e/m des ions.

En portant le fil à des températures variables, depuis le rouge sombre jusqu'au voisinage de la fusion, et en appliquant des champs de l'ordre d'un millier de gauss, on a pu constater que ces champs ont toujours été suffisants pour supprimer le courant qui arrivait sur le plateau supérieur. Le courant observé en présence du champ a varié entre un deux-millième et un quinze-millième de celui qui a lieu sans champ; il a généralement été à la limite de ce qu'on pouvait déceler avec l'électromètre ou le galvanomètre employés. Dans toutes les expériences, une vérification a consisté à charger le fil positivement; un champ qui va jusqu'à 3000 gauss est alors incapable d'influencer tant soit peu le courant, déterminé dans ce cas par les ions positifs. L. Kolowrat.

Sur la luminescence et l'action ionisante de gaz inactifs chargés de vapeur de phosphore. — **Schmidt (H.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 120-123]. — A la différence des autres gaz inactifs (H, CO^2, Az^2O), le gaz d'éclairage barbotant dans une émulsion de phosphore n'entraîne en quantité notable ni phosphore, ni anhydride phosphoreux. Cet effet paraît devoir être rapproché du phénomène bien connu d'après lequel la plupart des vapeurs organiques (benzine, térébenthine, etc.) détruisent la phosphorescence du phosphore.

L. Bloch.

Atomistique

Sur la structure de l'atome. — **Thomson (J. J.)** [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 792-799]. — Un grand nombre de propriétés atomiques (propriétés photoélectriques, etc.) sont bien représentées à l'aide de la formule

$$w = hn$$

où w est l'énergie communiquée à des corpuscules dans l'atome, n la fréquence de la lumière d'où provient l'énergie et h la constante de Planck. Ces propriétés s'expliquent en attribuant à l'énergie radiante une structure corpusculaire. L'auteur se demande si on ne peut se passer de cette supposition en imaginant dans l'atome un mécanisme de transformation de l'énergie radiante en énergie cinétique suivant la loi de Planck.

Remarquant que les lois de l'Électrostatique ne sont peut-être pas applicables dans l'atome, il est possible que la force exercée par une charge atomique ne se fasse pas sentir dans toutes les directions mais suivant certaines lignes ou dans des cônes. En somme, on doit attribuer aux forces une distribution différente de celle qu'on devrait attendre si les charges atomiques obéissaient aux lois ordinaires de l'Électrostatique, seulement on doit disposer ces forces de façon à ce que les propriétés que l'atome possède en vertu de ces actions correspondent aux propriétés actuelles de l'atome. L'auteur montre alors que cela a lieu si les forces agissant sur un corpuscule sont les suivantes :

1° Une force répulsive radiale, variant en raison inverse du cube de la distance au centre et agissant dans tout l'atome.

2° Une force attractive radiale, variant en raison inverse du carré de la distance et agissant seulement dans un nombre limité de tubes.

On est conduit, à l'aide de ces hypothèses, à montrer que l'énergie nécessaire, pour transporter un corpuscule jusqu'à l'infini, est de la forme

$$w = hn$$

où h est une constante et n la fréquence de vibration du corpuscule.

On déduit de là facilement la loi de la photo-électricité en supposant que, sous l'action de la lumière incidente, le corpuscule sort d'un tube où se fait sentir l'action attractive et qu'il est ensuite soumis à la force répulsive qui l'expulse hors de l'atome. Quantitativement on retrouve la loi de la photo-électricité.

Ces derniers résultats correspondent à un accroissement de la vitesse radiale du corpuscule. Cependant, on peut imaginer que, sous certaines influences, le corpuscule soit dévié et que sa vitesse radiale soit alors diminuée aux dépens de la vitesse tangentielle. Si l'énergie communiquée est trop faible pour que le corpuscule sorte de son tube, il vibre et cela correspond à de la lumière diffusée sans absorption. S'il sort, cela correspond à une absorption d'énergie qui est un multiple de celle nécessaire pour le faire sortir du tube (hn). Cette transformation d'énergie radiante en énergie cinétique se fait donc par multiples d'une quantité constante.

On montre aussi facilement que la transformation inverse se fait aussi par multiples de hn. Donc cet atome jouit des propriétés de l'atome réel.

L'existence d'une force répulsive variant en raison inverse du cube de la distance est encore plus marquée dans la théorie de la production des rayons X par les rayons cathodiques.

Un rayon cathodique frappant contre un atome va pénétrer jusqu'à ce qu'il soit soumis à la force répulsive et il est alors expulsé de l'atome. Tant qu'il sera dans l'atome il sera accéléré et émettra ainsi une radiation qui constitue les rayons X. On retrouve facilement la relation de Planck entre la « fréquence » des rayons Röntgen et l'énergie des rayons cathodiques excitateurs. On retrouve aussi ce résultat que l'énergie dans les rayons Röntgen est proportionnelle à la quatrième puissance de la vitesse des rayons cathodiques excitateurs.

L'existence de la force attractive inversement proportionnelle au carré de la distance concorde bien avec les résultats de Widdington [1] sur les rayons X très durs quand on applique à cette étude les hypothèses faites.

Cette théorie de la structure de l'atome cadre donc bien avec les résultats connus.

R. Girard.

Sur la classification des éléments et le calcul des poids atomiques dans la théorie corpusculaire de l'atome. — **Crehore (A. C.)** [*Phys. Rev.*, **34** (1912) 241-257]. — Essai rattachant la théorie de l'atome de J. J. Thomson à la classification de Mendeléef.

— Essai de prévision des poids atomiques à partir de considérations sur la gravitation (?).

J. Saphores.

Phénomènes cosmiques

Mouvement radial dans les taches du soleil. — II. Distribution des éléments dans l'atmosphère solaire. — **John (C. E. St.)** [*Astroph. Journ.*, **38** (1913) 341-391]. — Quand on observe les taches solaires entre 25° et 60° du centre du disque, en orientant la fente du spectrographe parallèlement au rayon de l'image solaire passant par le centre de l'ombre de la tache, on observe des déplacements qui varient comme la longueur d'onde, et paraissent dus à l'effet Doppler provenant de mouvements des vapeurs de la couche renversante et de la chromosphère, mouvements tangentiels à la surface solaire et normaux à l'axe du tourbillon de la tache, ces déplacements sont pour cette raison appelés *déplacements radiaux*. Les déplacements qui indiquent un écoulement vers la périphérie sont comptés positivement, et négativement ceux qui correspondent à un flux de vapeur vers le centre du disque. Les aspects les plus remarquables du phénomène sont les déplacements indiquant un flux vers la périphérie avec la décroissance de l'intensité des lignes de la couche renversante, et les déplacements indiquant un flux vers le centre avec l'accroissement de l'intensité des lignes chromosphériques. On suppose au total que les lignes d'intensités décroissantes sont produites à des profondeurs croissantes, et par suite la direction et la vitesse du

1. Widdington (*Proc. Roy. Soc.*, **8**, 323).

courant peuvent être considérées comme fonctions de la profondeur. Les déplacements varient depuis de grandes valeurs positives pour les lignes émises par le soleil avec de très faibles intensités jusqu'à de grandes valeurs négatives pour les plus fortes lignes du calcium et de l'hydrogène; ils passent par la valeur zéro pour les plus fortes lignes de l'aluminium et du fer.

Pour les lignes plus fortes que 10, les déplacements sont soit très petits ou négatifs, et, dans ce dernier cas, ils croissent numériquement avec la hauteur. La région neutre (niveau de vitesse zéro) correspond à la ligne usuelle de démarcation entre la couche renversante et la chromosphère.

Il résulte de ce qui précède qu'on a dans la mesure des déplacements un moyen de déterminer le niveau auquel les lignes des différents éléments sont produites.

En prenant comme terme de comparaison la série des déplacements manifestés par les lignes du fer, qui décroissent régulièrement de + 0,034 U.A. pour l'intensité 00 à + 0,004 U. A. pour l'intensité 10, on a pu déterminer la distribution en hauteur de 26 autres éléments. Les lignes H_3 et K_3 du calcium sont ainsi les lignes du niveau le plus élevé, suivies par H_α de l'hydrogène; en général, les éléments lourds et rares n'apparaissent en proportions sensibles que dans les parties les plus basses de l'atmosphère solaire.

Au point de vue de l'influence de la nature des lignes sur les phénomènes observés, on peut dire que les lignes renforcées ont de plus petits déplacements radiaux que les lignes non renforcées de même intensité et paraissent provenir de niveaux plus élevés dans les taches ou à leur voisinage.

De grands déplacements radiaux positifs sont associés à de faibles hauteurs au-dessus de la photosphère et de grands déplacements négatifs correspondent à de grandes hauteurs. Le déplacement radial moyen des lignes de la couche renversante apparaissant fréquemment dans les spectres d'emission est 0,009 U. A.; on a rarement observé + 0,025 U. A.

Les lignes des taches sont généralement d'autant plus fortes que la profondeur est plus grande, et, réciproquement, aux grandes hauteurs correspondent les plus faibles lignes. L. Brüninghaus.

Sur une expédition à Bossekop (printemps 1913), pour l'observation des aurores boréales. — Störmer (Carl) [*Astroph. Journ.*, 38 (1913) 311-314]. — Le but de l'expédition était principalement d'obtenir de plus exactes et de plus nombreuses photographies d'aurores, pour déterminer leurs formes et leurs situations dans l'espace, et en outre d'exécuter des expériences avec le prisme-objectif photographique et de prendre des films cinématographiques. Outre les dispositions utilisées dans les précédentes expéditions, les innovations suivantes ont été suggérées par l'expérience acquise.

Les chambres étaient disposées de façon à permettre de photographier sur la même plaque l'aurore et un quadrant de montre éclairé, de façon à pouvoir lire sur les photographies à la fois l'heure et le temps de pose.

Pour obtenir des parallaxes plus exactes, on choisit une base de 27 km et demi (au lieu de 4 km et demi en 1910). Les stations étaient Bossekop et Store Korsnes, la direction de l'une à l'autre étant presque celle du nord. Les opérateurs avaient chaque nuit le téléphone à leur disposition.

Dans ces conditions, de nombreuses photographies simultanées d'aurore ont pu être prises, dont il est résulté environ 4000 déterminations de hauteurs. Les expérimentateurs ont également réussi à cinématographier l'aurore la plus brillante. Attendons les résultats des mesures, qui ne pourront manquer d'etre fort intéressants.

L. Brüninghaus.

Sur l'absorption des ondes électriques courtes par l'air et la vapeur d'eau. — Ives (J. E.) [*Phys. Mag.*, **25** (1913) 702-710]. — On sait que les signaux de la T. S. F. peuvent être envoyés à une plus grande distance pendant la nuit que pendant le jour. L'une des explications qu'on a essayé de donner à ce fait consiste à admettre que la lumière du soleil produit une ionisation dans l'atmosphère et que cette ionisation détermine un accroissement de l'absorption des ondes dans l'air. C'est pour vérifier cette hypothese que l'auteur a entrepris les expériences suivantes.

Les ondes électriques ($\lambda = 2$ cm environ) émises par un excitateur à étincelle sont envoyées simultanément dans deux larges tubes de métal placés parallèlement; aux extrémités opposées de ces tubes, les ondes sont reçues par des récepteurs séparés, contenant chacun une pile thermo-électrique; les courants produits dans ces piles agissent sur les deux enroulements d'un galvanomètre différentiel, et l'on peut constater ainsi l'effet éventuel d'une absorption inégale dans les deux tubes, dont l'un contient de l'air à la pression ordinaire, et l'autre de l'air à pression variable, ou bien de la vapeur d'eau, ou encore de l'air ionisé par du chlorure de radium. L'oscillateur et le récepteur sont disposés suivant les lignes focales de cylindres paraboliques en zinc; l'oscillateur est formé par deux tiges (2,5 cm de long, 0,25 cm de diamètre) dont les bouts arrondis, noyés dans de l'huile, se trouvent à 0,015 cm l'un de l'autre; chacune des tiges est séparée par une distance explosive (0,3 cm) du fil qui communique avec la borne correspondante de la bobine d'induction. Les récepteurs ont la forme représentée sur la figure ci-dessus; *a*, *a* sont les fils de cuivre qui constituent le résonateur linéaire; *j* la soudure du couple thermo-électrique; *l* les fils allant au galvanomètre.

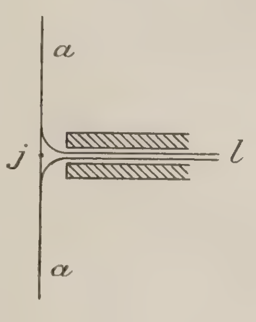


Fig. 1.

Malgré un grand nombre d'expériences faites à différentes pressions (air, entre 76 cm et 0,001 cm; vapeur d'eau, entre 1,0 et 0,015 cm³), aucune absorption n'a pu être mise en évidence, pour aucun des trois cas énumérés plus haut. L'effet minimum qu'il eût été possible de constater était de 4 p. 100 de la quantité relative à l'un quelconque des tubes; ceux-ci ayant eu 45 cm de long, on peut conclure que l'effet cherché, s'il existe, est inferieur à 0,1 p. 100 par cm de gaz traversé par les ondes.

L. Kolowrat.

Sur une nouvelle méthode de détermination de la composante horizontale du champ magnétique terrestre. — Jenkins (W. A.) [*Phil. Mag.*, 26 (1913) 752-774]. — La méthode est imaginée dans le but d'eviter les nombreuses corrections nécessaires dans la méthode du magnétomètre. Elle consiste, en principe, dans la production d'un champ magnétique, opposé à celui de la terre et double en intensité. L'égalité des deux champs, le champ terrestre H et le champ résultant H_1 du champ terrestre et du champ créé, est constatée par celle des durées d'oscillation d'un même aimant dans les champs H et H_1. Le champ produit est determiné par la mesure du courant qui le crée.

De nombreux détails sont donnés sur la construction des diverses parties de l'appareil. Le champ est produit dans un solénoïde par un courant. Le solénoïde est construit avec les précautions nécessaires pour qu'on puisse en déterminer avec précision toutes les constantes. La constitution de l'aimant et sa suspension au centre du solénoïde sont spécialement étudiées. Le champ peut être placé avec une grande exactitude dans la direction du champ terrestre. Le courant est mesuré par une méthode d'opposition utilisant des piles étalons.

La précision de la méthode est ensuite discutée. Il ressort de cette discussion que le facteur le plus important est la durée des oscillations de l'aimant et que tous les facteurs d'erreurs peuvent être rendus négligeables vis-à-vis de celui-là. La précision est limitée au dix-millième.

Enfin des résultats de mesures sont fournis. Ils cadrent bien avec les résultats obtenus au même endroit par la méthode du magnétomètre. R. Girard.

Mesures sur la radiation pénétrante terrestre avec un électromètre Wulf. — Mc Lennan (J. C.) et Mc Leod (A. R.) [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 740-752]. — Les auteurs signalent les difficultés qui se présentent quand on veut faire des mesures sur mer avec un électromètre à feuille d'or du genre Wilson. Ils se servent alors d'un électromètre Wulf à fil de quartz. La méthode expérimentale consiste à observer la chute de potentiel spontanée de la partie mobile de l'électromètre. Cette chute est facilement reliée au nombre N d'ions produits par cm^3 par seconde.

De nombreuses mesures ont été faites sur terre des deux côtés de l'Atlantique, sur l'Océan, sur les lacs américains. Les mesures terrestres donnent pour N des valeurs voisines de 9, plus élevées que les valeurs trouvées sur mer qui sont voisines de 5. Quelques expériences ont donné des nombres notablement plus grands, mais on montre que cela tient toujours aux corps voisins qui contiennent des substances radioactives. R. Girard.

Technique

Sur un spectrophotomètre pour l'ultraviolet imaginé par Simon (H. T.). — Defregger (A.) [*Ann. d. Phys.*, **41** (1913) 1012]. — Ce mémoire contient une étude approfondie du spectrophotomètre de H. T. Simon. (*Ann. d. Phys.*, 59-61 (1896). Cet appareil permet de comparer deux épreuves photographiques, l'une de la source à étudier, l'autre d'une source connue dont l'intensité varie progressivement tandis que la plaque se déplace devant la fente.

Les imperfections de l'appareil primitif ont été corrigées par quelques modifications que M. Defregger a apportées. Il a, en particulier, étudié une combinaison de lentilles produisant un éclairage uniforme de la fente, et un comparateur perfectionné d'une grande sensibilité et dont les indications sont indépendantes de la régularité du mouvement de la plaque photographique. Il fait une étude expérimentale et théorique des erreurs des mesures effectuées avec son appareil et expose ses projets nouveaux de perfectionnement. P. Job.

Conditions de sensibilité des cellules photo-électriques contenant des métaux alcalins et de l'hydrogène. — Kemp (J. G.) [*Phys. Review* **1** (1913) 274-275]. — L'auteur a montré que : 1° Le potassium donne de bons résultats à 29° C ; il est inutile d'abaisser la température beaucoup au-dessous. On gagne peu sur la sensibilité.

2° Au maximum de sensibilité les électrodes doivent être distantes d'environ 5 mm, la pression du gaz hydrogène voisine de 2,5 mm, le voltage aux bornes de la cellule voisin de 330 volts.

3° On augmente la sensibilité énormément en *formant* la surface du potassium, c'est-à-dire en réduisant la pression dans le tube contenant de l'hydrogène jusqu'à ce qu'il s'illumine sous une différence de potentiel d'environ 400 volts. Il se forme alors à la surface du métal une pellicule violacée dont la sensibilité peut atteindre 100 fois celle du métal primitif.

4° Le courant photo-électrique est proportionnel à l'intensité d'illumination. L'emploi d'une cellule de potassium « formé » permettrait de déceler $\frac{1}{50}$ de bougie-kilomètre avec un électroscope à feuille ou tout autre appareil susceptible de déceler 10^{-15} ampère. Une application semble donc possible en astrophotométrie. A. Foch.

Sur la mesure des différences de longueur d'onde. — Koch (P.) [*Ann. d. Phys.*, **41** (1913) 115-123]. — Indications sur l'application d'un microphotomètre enregistreur à la mesure de très faibles différences de longueur d'onde (largeur de raies spectrales ou écarts de raies très voisines). La précision sur la lecture des positions des milieux des raies atteint 2 μ environ. L. Bloch.

Appareil à détente destiné à rendre visibles les chemins de particules ionisantes dans les gaz. — Wilson (C. T. R.) [*Publications de la Cambridge Scientific Inst. Co*, 1913]. — Le mémoire original de l'auteur a été publié dans ce journal [voir *Le Radium* **10** (1913) 7-15]. Sur les données de M. Wilson, la Cambridge Scientific Inst. Co a établi un modèle d'appareil simple qui

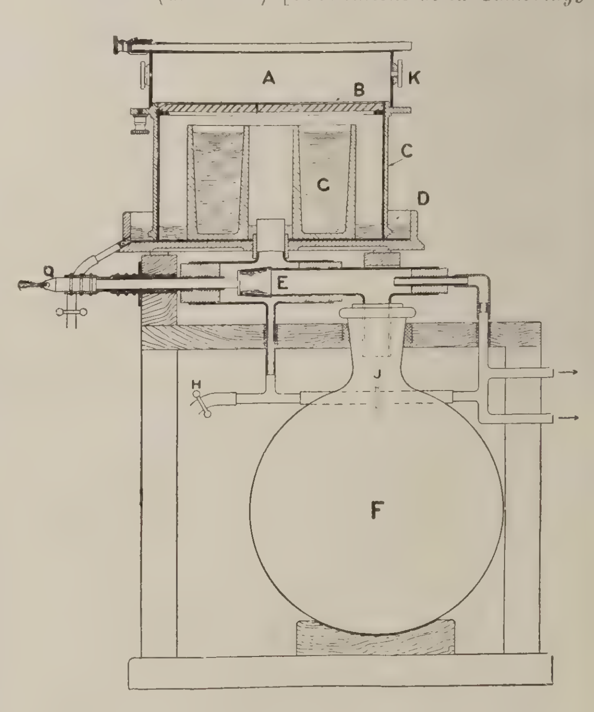


Fig. 1.

permet de reproduire facilement les expériences décrites antérieurement.

Cet appareil est représenté sur la figure 2; la figure 1 en est une coupe longitudinale. A est le compartiment cylindrique (de 16,5 cm de diamètre et de 3,4 cm de hauteur) où se forme le brouillard. Il est en verre, enduit intérieurement de gélatine; la paroi du fond est noircie par l'addition d'un peu d'encre. Ce fond B est fixé à un cylindre aux parois de laiton minces, qui constitue le piston, de 10 centimètres de hauteur, ouvert par le bas et qui glisse librement dans le cylindre extérieur C de même hauteur et d'environ 16 centimètres de diamètre intérieur. Le cylindre de détente porte les parois du compartiment A où se forme le brouillard; il repose sur une mince plaque de caoutchouc placée sur un disque en laiton épais qui constitue le fond d'un réservoir plat D, renfermant de l'eau à environ 2 centimètres de profondeur. Cette eau sépare l'air du compartiment A de l'air se trouvant au-dessous du piston. Le réservoir D est porté par un support en bois.

Fig. 2.

La détente est effectuée en ouvrant la soupape E, de façon à mettre l'air au-dessous du piston en communication avec le flacon de verre F où le vide a été fait, à travers des tubes de verre d'environ 2 centimètres de diamètre. Le fond du compartiment A, par suite de cette détente, s'abaisse subitement, jusqu'à ce qu'il s'arrête brusquement, le piston venant frapper la base garnie de caoutchouc du réservoir D, contre laquelle la pression de l'air dans le compartiment à brouillard l'appuie fermement. Afin de réduire le volume d'air passant, à chaque détente, à travers les tubes de raccord, on insère le cylindre G rempli d'eau dans l'espace rempli d'air au-dessous du piston.

En fermant la soupape et en établissant la communication avec l'atmosphère à travers la pince pressante H, on voit le piston monter de façon à réduire le volume de l'air contenu dans le compartiment A (où se forment les brouillards). Les deux pinces pressantes H et J. permettent de régler à une valeur quelconque le volume initial du cylindre. Le volume final est toujours le même; le degré de détente dépend exclusivement du volume initial. Une échelle attachée au compartiment A permet de lire la position du piston et, par conséquent, de déterminer le volume initial.

La couche de gélatine au sommet du compartiment A est reliée, par un anneau de feuille d'étain, à l'une des bornes d'une pile dont l'autre borne communique, par le cylindre de détente et le piston, avec la couche de gélatine noircie recouvrant le fond du compartiment A Cette disposition permet d'établir un champ électrique vertical.

G. Danne.

Sur une méthode simple pour la mesure en valeur absolue du rayonnement visible et ultraviolet. — Winther (Chr.) [*Zeitschr. für Electrochemie* (1913), 839]. — L'auteur montre d'abord qu'il est difficile de mesurer rapidement et avec exactitude le rayonnement (visible et ultra-violet) surtout quand ce rayonnement n'est pas monochromatique. Des causes d'erreur interviennent souvent aussi dans les méthodes thermométriques de mesure. On doit cependant arriver au résultat cherché avec un système sensible pour les radiations du spectre visible et ultraviolet; l'auteur s'est servi dans ce but de substances fluorescentes.

L'appareil se compose d'une cuve contenant une solution fluorescente dans laquelle on envoie en sens inverse et l'un au-dessus de l'autre deux pinceaux parallèles de lumière; l'un venant d'une lampe fixe, l'autre étant celui dont on veut mesurer l'intensité. On note latéralement la position du plan vertical ou la fluorescence provoquée par les deux faisceaux à la même intensité. Un calcul simple permet d'avoir l'intensité de la lumière incidente quand on con-

naît le coefficient d'absorption de la solution pour la radiation considérée.

Une graduation préalable avec de la lumière monochromatique, par comparaison avec les valeurs obtenues avec une mesure thermométrique, permet d'obtenir les valeurs absolues de l'énergie lumineuse.

En outre cet appareil a permis à Winther de se rendre compte que pour la Rhodamine B, Uranine, l'intensité de la fluorescence varie peu avec la longueur d'onde et ne dépend que de l'intensité de la lumière absorbée :

Rhodamine (de 450 à 360 μμ), Uranine (410 à 360 et de 350 à 300 μμ), Sulfate de quinine (360 à 300 μμ).

L'auteur donne également la composition de quatre filtres qui permettent de séparer dans le rayonnement de la lampe à mercure les radiations 436, 405, 366, 313μμ.

L'appareil permet de suivre facilement et de mesurer les vitesses de réaction des systèmes sensibles à la lumière et aussi celles de quelques systèmes qui ne sont pas sensibles. M. Soury.

Méthode électrique pratique pour mesurer la distance entre des plans parallèles conducteurs. — Brown (F. C.) [*Phys. Rev.*, **2** (1913) 314-322]. — La méthode est basée sur la mesure de la capacité électrique du condensateur formé par les deux plaques. On utilise un électromètre Dolezalek de 20 U.E.S. de capacité. Les plaques sont séparées par de très faibles distances, de quelques longueurs d'onde de la lumière du sodium. En opérant dans une atmosphère d'air bien sec l'isolement des deux plaques se montre parfait, ce qui vient en contradiction avec les expériences de Wood sur l'existence d'atmosphères d'électrons entourant les surfaces métalliques.

La surface des plaques était de 1,8 cm² ; et elles étaient séparées par de fines particules de soufre. Ces particules étaient au plus égales à 0 cm,007 de diamètre (mesurées au microscope). La méthode électrique a donné 0 cm, 0044, mais les particules plus grosses ont très bien pu être écrasées par le poids du plateau supérieur. Une autre expérience faite en prenant des morceaux de fil de quartz pour séparer les plateaux a donné 0 cm, 00151 pour la mesure électrique et 0 cm, 00165 ± 0,00086 pour la mesure au microscope. La différence n'est que de quelques longueurs d'onde. On peut donc déjà conclure que, s'il y a une atmosphère d'électrons, elle ne peut s'étendre à plus de quelques longueurs d'onde d'épaisseur.

Comme Wood a obtenu des courants de plusieurs milliampères pour une distance de 5 longueurs d'onde, l'auteur a cru devoir refaire une expérience plus précise. Il a pris des fils de quartz d'épaisseur moyenne égale à 0 cm,00056 ; cinq mesures électriques ont donné, avec 0^volt,3 entre les deux plaques, une distance de 0 cm, 00054. Il n'y a donc pas d'atmosphère conductrice autour des plaques expérimentées. L. Brüninghaus.

Emploi du manomètre de Tœpler dans l'étude de la diffusion des gaz. — Foch (R.). [*Ann. Phys. et Ch.*, VIII-29 (1913) 597-613]. — Pour étudier les variations continues de pression avec un manomètre à xylol, l'auteur forme sur une plaque photographique l'image d'une des branches du manomètre, une fente fixée à un pendule vient à des intervalles égaux démasquer la lumière produite par un arc. A chaque oscillation du pendule une image vient s'enregistrer sur la plaque photographique animée d'un mouvement continu. Plusieurs causes d'erreur sont à noter : le mauvais temps, les variations de température, la dissolution du gaz dans le xylol, les irrégularités du tube manométrique, l'inertie et la viscosité du liquide; les quatre dernières causes d'erreur sont les seules dont on puisse tenir compte; quant aux variations de pression barométrique il faut attendre que le calme revienne.

Les mesures de diffusion ont été exécutées par la méthode de M. Brillouin. Le manomètre est mastiqué à un tube d'acier de 1 m. de longueur et ayant 1,2 ou 3 mm. de diamètre; ce tube vient s'adapter à une plaque de cuivre K (fig. 1) percée d'un trou qui communique avec GH. Une autre plaque L peut glisser sur la première de manière à découvrir l'orifice **a**, ainsi qu'un troisième trou par où le gaz diffusé s'écoulera. Si l'on vient à la faire glisser en sens inverse, on amène sur **a** et **b** un évidement **d** qui les fait communiquer.

Les tubes G et H servent à l'étalonnage. L'appareil étant rempli d'anhydride carbonique, on découvre **a** et le gaz diffuse. L'auteur a également opéré avec un tube sans plaque, la communication se faisant par un robinet.

Quand on trace les courbes en portant en abscisses les temps et en ordonnées les carrés des déplacements des clichés, on trouve une droite, ce qui montre la constance

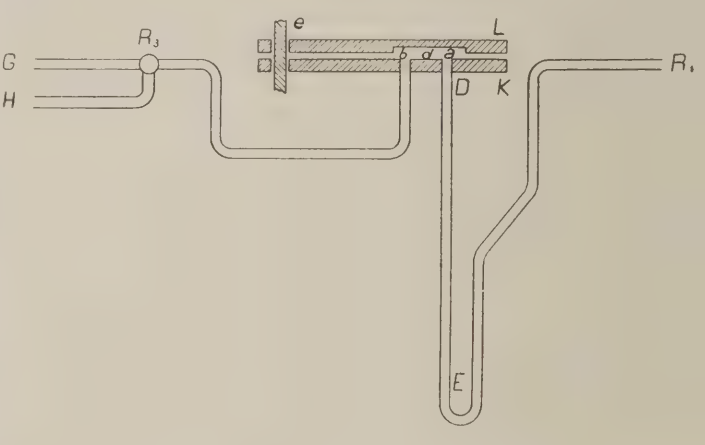


Fig. 1.

du coefficient de diffusion même au début de l'expérience, ce qui n'avait pas encore été vérifié. On peut ainsi calculer D par l'expression

$$L = \frac{2\lambda}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

L étant la déviation enregistrée au temps t, λ celle qui est donnée par les deux tubes d'étalonnage G et H distants de h. Ed. Salles.

Figures de poussières produites par des étincelles électriques. — Barton (E. H.) et Kilby (W. B.) (*Phil. Mag.*, **24** (1912) 728-736]. — Une plaque de verre placée horizontalement est saupoudrée de lycopode d'une façon aussi uniforme que possible; immédiatement au-dessus de la plaque, on fait éclater une étincelle électrique, entre deux boules disposées l'une plus haut que l'autre. L'ébranlement de l'air causé par l'étincelle se propage sous la forme d'un train d'ondes, et la poudre de lycopode se rassemble en rayures qui correspondent à ces ondes. La figure résultante est photographiée soit avec une chambre, à la façon ordinaire, soit en mettant une plaque photographique par-dessus la figure et en éclairant fortement d'en bas, sans autre dispositif optique. Les reproductions de vingt clichés obtenus ainsi sont

jointes au mémoire. La poudre de lycopode a été remplacée plusieurs fois par de la limaille de fer; d'autres poudres essayées (charbon, brique, liège, farine, poivre, craie, etc.), au nombre d'une vingtaine, n'ont pas donné de bons résultats.

En disposant sur la plaque de verre des obstacles de forme appropriée, on arrive à imiter les divers cas de la propagation des ondes qu'on étudie en optique. Une seconde plaque de verre mise sur la première, et présentant aux ondes un bord droit, permet d'observer les ondes réfléchies: un cristallisoir renversé et fendu d'un côté pour permettre aux ondes d'entrer, simule l'effet d'un miroir sphérique, avec formation de plusieurs foyers consécutifs.

On fait voir le phénomène de la réfraction, si l'on dispose une lamelle de verre horizontalement et à un demi-millimètre au-dessus de la poudre; dans l'espace entre les deux surfaces de verre, la longueur d'onde est modifiée et la figure montre nettement une réfraction des rayures. Pour observer l'interférence des ondes, on emploie deux étincelles montées en série; le système des raies d'interférence est bien visible. On peut aussi obtenir l'interférence à l'aide d'une réflexion.

La diffraction se manifeste en ce que les ondes contournent les angles des obstacles et pénètrent ainsi dans leur ombre géométrique. Avec un obstacle de petites dimensions, tel qu'un verre couvre-objet, on observe que les ondes arrivant sur l'une des faces se propagent, le long de tout le contour et se rejoignent du côté opposé.

Lorsqu'une onde est envoyée tangentiellement sur une paroi cylindrique, elle continue à se mouvoir le long de sa surface, le front de l'onde tendant à se maintenir normal à la paroi. On illustre cet effet en mettant sur la plaque de verre une feuille de papier fort, recourbée et posée debout. Avec deux feuilles semblables disposées parallèlement, on démontre la propagation du son dans un tube acoustique.

En plus de ce qui correspond aux phénomènes optiques élémentaires, les figures de poussière possèdent encore quelques particularités qui n'ont pas d'analogie en optique et qui sont produites par des mouvements circulatoires ou tourbillonnaires de l'air. Le cas le plus caractéristique est celui où l'on fait apparaître les figures non plus sur une plaque, mais à l'intérieur d'un tube recourbé, en faisant éclater l'étincelle à l'un de ses orifices; les rayures de la poudre peuvent alors avoir, dans certains cas, un mouvement lent et continu, le long du tube, ce qui s'explique par une circulation de toute la masse de l'air intérieur.

L. Kolowrat.

Sur une variation anomale de la rigidité du bronze phosphoreux. — Pealing (H.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 418-427]. — Les fils plats de bronze phosphoreux [1] sont entrés en usage courant en qualité de suspensions dans certains appareils délicats, tels que les électromètres à quadrants ou à vibration. Grâce à la forme d'un tel fil, le moment du couple qu'il oppose à sa torsion est faible, ce qui est souvent un avantage appréciable; mais il se présente l'inconvénient que ce moment peut être variable avec le poids qui tend le fil. L'auteur a étudié en détail les particularités de cette variation anomale; il a trouvé par exemple que pour un fil neuf de section $0,48 \times 0,0043$ cm, le moment de torsion par unité d'angle [2] était trois fois plus élevé pour un poids de 25 gr que pour un poids d'une fraction de gramme. L'effet est d'autant plus sensible que le ruban est plus mince; il diminue avec le temps, lorsque le fil reste constamment tendu par un poids.

L'inégalité en question disparaît complètement si l'on recuit le fil. A cet effet, on le met entre les surfaces planes de deux barres de laiton et on chauffe celles-ci au chalumeau pendant une dizaine de minutes; il faut éviter de chauffer trop fort ou trop longtemps. Le module de rigidité d'un fil ainsi recuit ne dépend plus du poids appliqué. Le même résultat s'obtient, mais seulement en partie, si l'on soumet le fil à une déformation, en l'enroulant en spirale autour d'un cylindre de faible diamètre. Il est probable que l'anomalie constatée pour un fil neuf vienne des surtensions qu'il a subies pendant la fabrication.

L. Kolowrat.

Spectrographe très lumineux pour la région visible. — Leiss (C.). — [*Phys. Zeitschr.* **14** (1913) 973-974]. — L'objectif photographique est remplacé par une lentille simple. L'ouverture du collimateur est F/4, celle de la chambre est F/6, le diamètre des verres est 40 mm. Le prisme est un prisme de Rutherford. La dispension est de 17 mm entre les raies C et F, de 52 mm entre les raies D et M. L. Bloch.

1. Ou phosphoré, suivant M. Le Chatelier.
2. Pour un fil de dimensions données, cette quantité est proportionnelle au *module de rigidité*.

REVUE DES LIVRES

Les lois empiriques du système solaire et les harmoniques tourbillonnaires, par **Butavand (F.)** [1 broch. 16 × 22, 43 p. Gauthiers-Villars, Paris, 1913].

Cette petite brochure contient le développement d'idées très personnelles sur la cosmogonie et sur les lois de périodicité empiriques qu'on peut en déduire. **L. Bloch.**

Les ions atomiques des éléments chimiques et les spectres de leurs rayons canaux, par **Stark (J.)** [1 vol., 16 × 22. Springer, Berlin, 1913].

Cette brochure s'adresse aux chimistes et aux physiciens qui ne s'occupent pas spécialement de spectroanalyse. L'auteur y expose les conséquences de ses recherches et des recherches de ses collaborateurs sur les spectres des rayons canaux d'une série d'éléments chimiques.

Les phénomènes d'ionisation par choc ont conduit à supposer que l'atome est formé d'un centre chargé positivement, à l'extérieur duquel se trouvent des électrons négatifs. Le départ d'un de ces électrons dits « de valence », qui change l'état électrique du centre positif, modifie aussi le spectre de lignes émis par l'atome. C'est ce qu'ont montré les recherches sur les spectres des rayons canaux; elles ont mis en évidence l'existence d'ions atomiques portant une, deux, trois et quatre charges élémentaires.

La comparaison de la valence des éléments avec la charge des ions correspondants oblige à admettre l'existence de deux espèces d'électrons: les électrons « liés » à l'intérieur de l'atome produisent les spectres de lignes; les électrons libres ou de valence, à l'extérieur de l'atome, émettent les spectres de bandes.

La brochure se termine par des considérations sur les ions électrolytiques et sur la pénétration mutuelle des atomes. **P. Job.**

Cours de chimie organique, par **Swarts (Fr.)** [1 vol., 754 p. Host, éditeur; Gand, 1913].

Cet important traité, dont une première édition a été donnée il y a déjà quelques années, est caractérisée par la méthode d'exposition toute spéciale employée par l'auteur. Elle consiste essentiellement en ce fait que l'auteur n'introduit les notions théoriques qu'au moment où celles-ci lui deviennent absolument indispensables par la bonne exposition du sujet. On sait que dans la plupart des traités les questions théoriques sont exposées au début des ouvrages. La méthode de M. Swarts présente à notre avis l'avantage de rendre moins aride pour l'élève l'assimilation des données théoriques; en revanche, l'ouvrage y perd un peu en homogénéité. **J. Danne.**

Leçons de thermodynamique, par **Planck (M.)** [1 vol., 16 × 22, 308 p., Hermann, Paris, 1913, 12 fr.].

Nul, mieux que M. Planck, n'était à même d'écrire un traité de thermodynamique. Il eût été dommage que ses réflexions si personnelles et si pénétrantes sur ce sujet restassent disséminées dans des mémoires originaux où il n'était pas aisé de les aller chercher.

Le cadre de l'ouvrage ne s'écarte pas sensiblement du cadre consacré pour tout exposé général relatif à la thermodynamique. D'abord une introduction dans laquelle sont précisées les notions de température de poids moléculaire et de quantité de chaleur. Vient ensuite l'exposé relatif au premier principe de la théorie de la chaleur, son expression générale et ses applications aux systèmes homogènes et aux systèmes hétérogènes. Puis le deuxième principe et ses diverses applications à des cas spéciaux d'équilibre : système homogène, système sous divers états physiques, systèmes d'éléments indépendants en nombre quelconque, système gazeux, solutions étendues, calcul de la valeur absolue de l'entropie. L'ouvrage se termine par une conférence sur le théorème de Nernst et l'hypothèse des quanta.

Ce qu'il faut signaler et qui fait le mérite de l'ouvrage, c'est la clarté avec laquelle sont exposés les points les plus délicats de la thermodynamique et l'analyse si subtile de la portée et du sens des différents principes. Tout le chapitre relatif au deuxième principe, à sa démonstration et à sa portée est à méditer ; il est conçu d'une manière originale et toute personnelle, que les lecteurs français apprécieront.

Et l'on ne peut que remercier et féliciter M. Chevassus de son excellente traduction. **A. Boutaric.**

Photo-electricity, par **Allen (H. S.)** [1 vol., 16 × 22, 219 p., Longmans, Londres, 1913].

Le livre de M. Stanley Allew est une excellente monographie, très claire et mise au courant des recherches théoriques et expérimentales les plus récentes. Son apparition sera d'autant mieux appréçiée que c'est l'un des rares ouvrages, sinon le seul, où la photo-électricité fasse l'objet d'une étude systématique. Nul doute que la traduction de cet ouvrage en langue française ne fut très appréciée du public scientifique.

Il est inutile d'exposer aux lecteurs du *Radium* l'objet de la photo-électricité que les recherches récentes relient à l'un des plus captivants problèmes de la physique moderne, la nature de l'énergie radiante. Peut-être, pense M. Stanley, les découvertes futures dans cette branche permettront-elles de réconcilier la théorie des éléments d'action avec la théorie ondulatoire.

Un premier chapitre qui sert d'introduction donne une vue d'ensemble très nette de la question et fait saisir l'importance théorique des principaux problèmes soulevés par l'étude de la photo-électricité. Dans les chapitres suivants, l'auteur développe avec détail les principaux points, en insistant — ce que les chercheurs apprécieront — sur l'historique et la bibliographie. A signaler les chapitres relatifs à l'influence de la nature de la lumière sur les phénomènes photo-électriques, et à l'exposé des diverses théories, qui ont été particulièrement développés. Celui qui traite de la fatigue photo-électrique mérite également une mention particulière en raison des importants travaux originaux de l'auteur sur cette question. Sur la fluorescence et la phosphorescence, l'auteur développe les théories de Stark et de Lenard qui sont assez peu connues en France. Le dernier chapitre traite des rapports entre la photo-électricité et les actions photochimiques en général, et la photographie en particulier ; il contient l'exposé des théories de Joly sur la nature de l'image latente et un essai d'explication du phénomène compliqué de la photographie réversible.

Voici d'ailleurs la liste des chapitres : *Introduction. — Les premières recherches. — L'émission des électrons négatifs dans le vide. — La vitesse des électrons. — Le courant photoélectrique dans les gaz sous diverses pressions. — Les substances photo-électriques : solides et liquides ; gaz et vapeurs. — L'influence de la température sur la décharge photo-électrique. — L'influence du caractère de la lumière : sources de lumière; influence de l'intensité; influence du plan de polarisation et de la longueur d'onde. — Théories des phénomènes photo-électriques. — Fatigue photo-électrique. — Fluorescence et phosphorescence. — Actions photo-chimiques et photographie.* Des figures schématiques très claires servent à illustrer quelques-uns des phénomènes décrits dans le texte. **A. Boutaric.**

Physikalische chemie der Homegenen und Heterogenen Gasreaktionen, par **Jellinek (K.)** [1 vol., 844 p., Hirzel, Leipzig, 1913, 37, 50].

Cet ouvrage, malgré la restriction contenue dans son titre, est en réalité un traité complet de Chimie physique, dans lequel on a insisté surtout sur les applications aux réactions chimiques où intervient un milieu gazeux. Son étendue considérable lui permet de traiter avec tous les détails nécessaires la partie théorique du sujet aussi bien que la partie expérimentale. D'ailleurs, aucun point de vue n'a été négligé, puisque l'auteur parti de la Thermodynamique classique, nous a conduit, en passant par le théorème de Nernst et ses applications jusqu'à l'étude du rayonnement et des quanta. L'auteur a fait le plus large usage des traités bien connus de Nernst, de Planck, etc., et n'a nullement recherché l'originalité ; il a seulement tenté de fondre en un ensemble satisfaisant une foule de doctrines encore éparses dans d'innombrables livres ou mémoires ; et, si l'édifice paraît un peu lourd, il n'en est pas moins vrai que le but poursuivi semble avoir été atteint.

La minutie, peut-être excessive, avec laquelle ont été développées les conséquences ou applications des principes généraux (en particulier du théorème de Nernst), le désir trop manifeste de ne rien laisser dans l'ombre (pas même certains développements purement mathématiques, tels que la théorie des différentielles totales) feront paraître l'ouvrage un peu long aux lecteurs français, habitués à plus de concision. Par contre, ils ne pourront qu'être enchantés de la clarté et de la précision parfaites de l'exposé, e étonnés de l'effort d'érudition et de composition qui a été nécessaire pour accumuler tant de matériaux divers et en faire un tout homogène. **E. Bloch.**

Le Gérant : Pierre Auger.

74717. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Sur l'ionisation de la vapeur d'eau par les rayons α du polonium

Par B. BIANU

[Faculté des Sciences de Paris. Laboratoire de Mme Curie.]

Les particules α traversant les gaz ionisent une partie des molécules rencontrées et le phénomène est représenté par la courbe de Bragg dont la forme varie suivant la nature du gaz traversé.

On a remarqué aussi que les gaz soumis à l'action des rayons α sont le siège de réactions chimiques qui prennent parfois des proportions importantes. Divers physiciens se sont proposé d'étudier s'il y a une relation entre le phénomène d'ionisation et la réaction chimique produite sur le passage des rayons α. Les travaux de M. Lind[1] ont montré que la réaction chimique est proportionnelle à l'ionisation; d'autres travaux cependant et notamment ceux de MM. Duane et O. Scheuer[2] ont montré que dans le cas de la vapeur d'eau le nombre d'ions est de beaucoup plus grand que le nombre de molécules du gaz formé sous l'action des rayons α.

A la suite de ces travaux Mme Curie et M. Debierne ont bien voulu me proposer de faire des expériences directes sur l'ionisation produite par les rayons α du polonium dans la vapeur d'eau. La méthode que j'ai employée est la même que celle employée par M. Taylor[3], c'est-à-dire que j'ai tracé la courbe de Bragg dans la vapeur d'eau et la même courbe dans l'air à une pression telle que le parcours soit le même. Dans ces conditions le rapport entre les surfaces des courbes d'ionisation est le même que le rapport des ionisations totales. D'après les résultats obtenus par M. Bragg et confirmés par MM. Taylor et Laby[4] on s'attendait à ce que le parcours dans la vapeur d'eau fût plus grand que le parcours dans l'air et surtout à la température ambiante. L'étude de cette question à une température de 20° par exemple aurait nécessité l'emploi des appareils de Bragg de dimensions considérables et des lames fortement actives pour avoir un courant d'ionisation appréciable; c'est pour cela que j'ai préféré expérimenter à une température élevée, où le parcours est plus faible et les ordonnées de la courbe de Bragg constituées par des courants plus forts. L'appareil qui s'imposait était l'appareil de Bragg modifié suivant les conditions de l'expérience; il fallait donc qu'il pût tenir le vide et que les isolants employés résistassent à une température voisine de 100°, sans qu'ils dégagent des vapeurs en quantité appréciable. Parmi les isolants qu'on emploie couramment dans les mesures de radioactivité j'ai choisi l'ambre qui a l'avantage de résister à une température de 100° sans que l'isolement électrique soit devenu mauvais.

Dans les expériences qu'on fait à la température ambiante on a l'habitude de mastiquer les diverses parties de l'appareil; étant donné les conditions de l'expérience que je me proposais de faire, il fallait renoncer complètement à l'emploi du mastic et maintenir par pression les pièces composant l'appareil.

La figure 1 indique les dispositifs adoptés et la construction détaillée de l'appareil[1]. E est le plateau qui est en communication avec l'électromètre par l'intermédiaire de la tige E′, sur laquelle on visse la pièce E″ et sur celle-ci la tige E‴. La tige E′ est isolée du reste de l'appareil par le bouchon d'ambre A; entre la pièce E″ et A se trouve une rondelle en cuir graissé *b* qui étant pressée par E″ empêche l'air de rentrer. L'ambre A est fixé sur le couvercle en laiton D par la pièce H qui par l'intermédiaire de la bague O exerce une forte pression sur A. Entre O et A et entre A et D il existe les bagues en cuir *n* et *m*. Sur H on visse le tube T coudé à angle droit qui protège la tige E‴ contre l'eau qui chauffe l'appareil. En V il se trouve un dispositif analogue qu'on n'a pas dessiné et qui sert pour amener la tension à la toile B. Celle-ci est fixée sur le couvercle D par trois pièces en ambre dont une seulement (L) est représentée sur la figure.

A son tour le couvercle D repose sur le cuir *a* et celui-ci sur le cylindre F; à l'aide de douze vis on serre fortement *a* et ce dispositif s'est montré suffisant pour maintenir un bon vide. L'intérieur du cylindre F est mis en communication par le tube T_1 avec un petit réservoir à eau (N) et par le tube T_2 avec la trompe à mercure. Pour éviter l'emploi des robinets, les raccords entre T_1 et le réservoir N et entre T_2 et la trompe à mercure étaient faits par des caoutchoucs

1. S. C. Lind. *Le Radium*, **9** (1912) 426.
2. William Duane et Otto Scheuer. *Le Radium*, **10** (1913) 33.
3. T. S. Taylor. *Phys. Rev*, **32** (1911) 256.
4. Mme Curie. *Traité de Radioactivité*, **2**, 117 et 204.

1. Cet appareil a été construit au laboratoire de Mme Curie par M. L. Ragot.

à vide serrés à volonté à l'aide des pinces π_1 et π_2. M est la tige qui porte les divisions en millimètres et

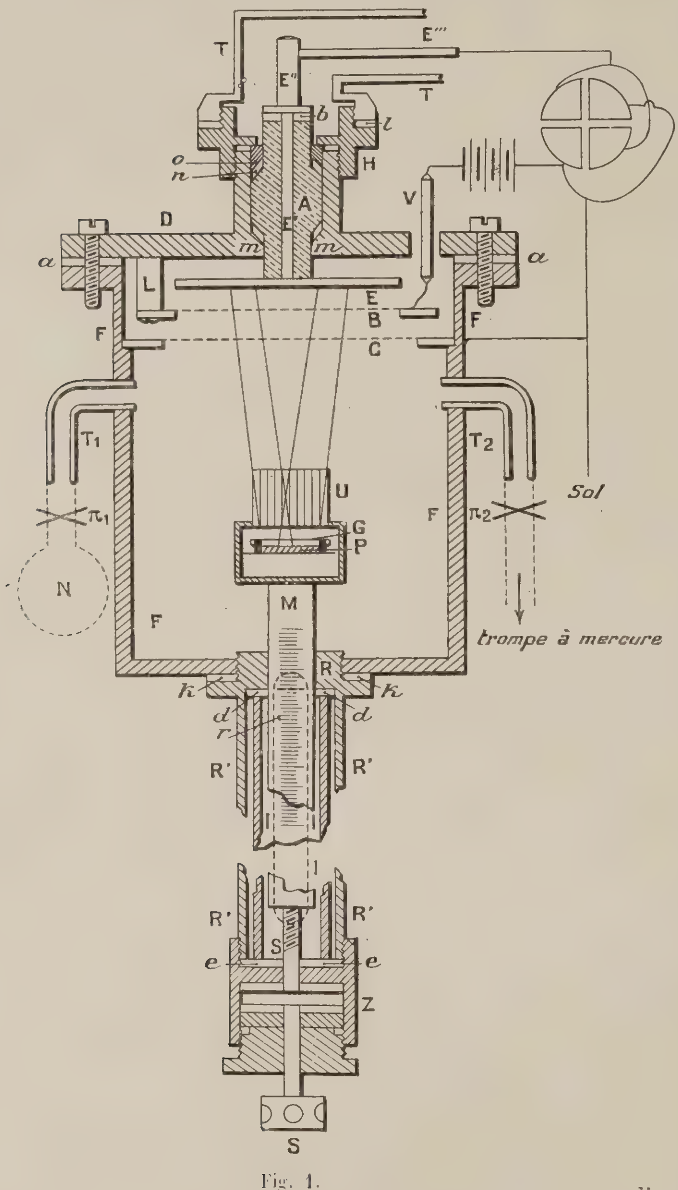


Fig. 1.

aussi la lame active P couverte d'un écran en argent G. Le rayonnement α était canalisé par un canalisateur U formé d'une série de petits tubes juxtaposés.

La tige M est guidée par la pièce R qui par un bout se visse sur le fond du cylindre F en serrant le cuir k et à l'autre bout on peut y visser la pièce Z. La vis S permet de déplacer la tige M et par conséquent on peut faire varier la distance de la matière active à la chambre d'ionisation. On remarque sur la figure que l'ensemble des pièces Z et S est analogue à celui qu'on a employé dans l'appareil construit pour l'étude des courbes de Bragg en fonction de la pression[1]. La partie R', de la pièce R n'est qu'un tube en laiton qui présente une ouverture longitudinale représentée en pointillé et à l'intérieur duquel se trouve un tube en verre à parois très épaisses.

En vissant Z sur R' le tube I subit une compression longitudinale; on voit en d et e les cuirs qui évitent le contact entre le tube en verre et le métal et qui empêchent l'air ou l'eau de rentrer dans l'appareil. Sur le tube en laiton R' on a soudé un fil (r) fin (1/10 mm) parallèle aux divisions de la tige M et qui sert comme trait de repère pour mesurer la distance de la matière active à la chambre d'ionisation.

Tout l'appareil était plongé dans un bain d'eau dont la température était maintenue aussi constante que possible.

Une objection qui s'impose, c'est que l'emploi du cuir graissé entre les diverses parties de l'appareil pourrait introduire des erreurs importantes à cause de la vapeur émise à température élevée.

Seulement, j'ai pu constater qu'après quelques expériences le parcours des rayons α, à une même température, devenait constant, ce qui s'explique en admettant que toute la graisse avait disparu. En effet, le cuir après avoir été chauffé dans le vide plusieurs fois perdait toute souplesse et devenait dur comme le bois, tout en conservant la forme donnée par les surfaces des pièces qui le pressaient.

Pour faire une expérience, on commence par faire un vide aussi avancé que possible à l'aide de la trompe à mercure, et on le maintient un certain temps, de sorte que l'appareil étant chauffé, les liquides donnant des vapeurs finissent par disparaître complètement. En serrant la pince π_2, l'intérieur du cylindre F se trouve isolé et conserve le vide qu'il y avait au moment de la fermeture; en mesurant le courant dû à l'ionisation, on le trouve négligeable.

On établit les communications avec le réservoir (N) à eau distillée, et la vapeur entre dans l'appareil de Bragg, et si la température est maintenue sensiblement constante, elle se comporte comme un gaz sans se condenser sur les isolants.

On pouvait se rendre compte de l'isolement en chargeant par un poids le quartz piézoélectrique lorsqu'on était au delà du parcours des rayons α; la charge électrique communiquée au plateau E (fig. 1) diminuait très lentement, ce qu'on pouvait observer par le déplacement très lent du spot. Pour l'étude

1. B. Bianu. *Le Radium*, **10** (1913) 122.

de la question, j'ai commencé par déterminer le parcours des rayons α du polonium dans la vapeur saturante à diverses températures. Pour mieux préciser la fin du parcours, les mesures ont été faites sans canaliser les rayons, ce qui permet de déterminer avec plus de précision l'endroit où la courbe du courant d'ionisation rencontre l'axe des distances.

Le tableau suivant donne le parcours des rayons α du polonium dans la vapeur saturante à diverses températures :

Température	Parcours	Température	Parcours
75°,5	15cm,5	91°,4	8cm,36
76°,4	14cm,8	93°,5	7cm,82
78°,4	14cm,0	95°,4	7cm,23
80°,1	12cm,5	95°,7	7cm,20
83°,4	11cm,5	96°,7	7cm,00
88°,7	9cm,13	97°,5	6cm,59
89°,6	8cm,85		

La figure 2 indique la courbe du parcours en fonction de la température. D'après MM. Bragg et Kleemann[1], si l'on désigne par a_0 le parcours dans l'air,

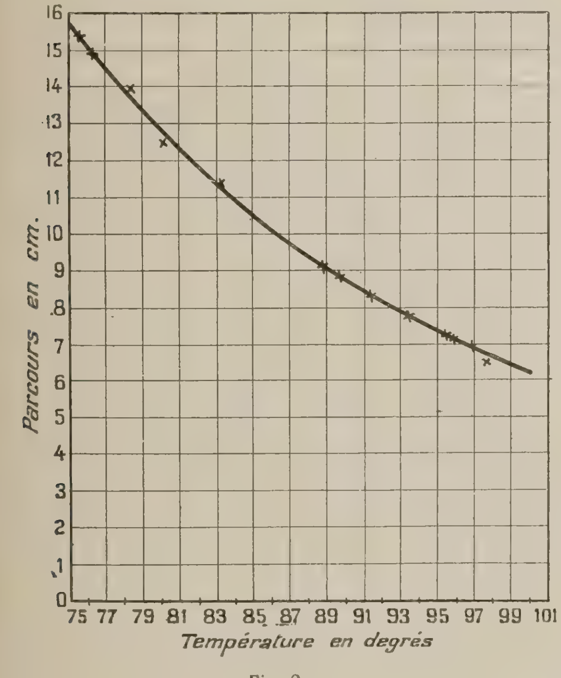


Fig. 2.

et par a le parcours dans un gaz de même concentration moléculaire, c'est-à-dire à la même pression et température, on doit avoir la relation $\frac{a_0}{a} = \frac{\Sigma n\sqrt{p}}{3,79 \times 2}$ où p est le poids atomique et n le nombre des atomes de même espèce constituant la molécule du gaz considéré. Le parcours dans la vapeur d'eau à 100°, d'après la courbe représentée sur la figure 2, est 6,2 cm et, dans l'air à 100°, calculé d'après sa densité, est de 5,08 cm. On a donc : $\frac{a_0}{a} = \frac{5,08}{6,2} = 0,819$. Si l'on tient compte de la relation

$$\frac{a_0}{a} = \frac{\Sigma n\sqrt{p}}{3,79 \times 2}$$

on a :

$$\frac{a_0}{a} = \frac{2\sqrt{1} + \sqrt{16}}{3,79 \times 2} = \frac{6}{7,58} = 0,791.$$

Cette valeur du rapport $\frac{a_0}{a}$ concorde bien avec ce qu'on vient de trouver par expérience; l'écart entre la valeur trouvée et la valeur calculée d'après la loi de la racine carrée est d'environ 3,5 pour 100. MM. Bragg et Kleemann[1] ont trouvé des écarts de même ordre de grandeur et même un peu plus grands.

Le parcours étant déterminé en fonction de la température, pour se rendre compte de l'ionisation totale, il suffit de tracer deux courbes de Bragg, une dans la vapeur d'eau et l'autre dans l'air, ayant la même longueur de parcours. Ainsi, par exemple, à la température de 85°, le parcours dans la vapeur d'eau est égal à 11,4 cm; il faut tracer la courbe de Bragg dans l'air sec à la pression de 26,3 cm où le parcours est le même.

La figure 3 montre ces deux courbes : I est la courbe dans la vapeur d'eau à 83° et II la courbe dans l'air sec à 26,3 cm de pression. La courbe dans la vapeur d'eau rappelle un peu la courbe obtenue

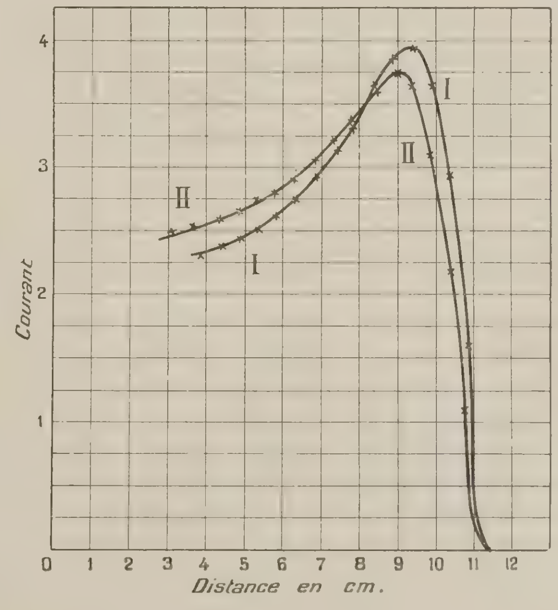


Fig. 3.

par M. Taylor[2] dans l'hydrogène. La comparaison des surfaces de ces deux courbes montre que l'ionisation

1. Mme Curie. *Traité de Radioactivité*, 2, 119.

1. J. J. Thomson. *Passage de l'électricité à travers les gaz*, 369.

2. T. S. Taylor. *Phil. Mag.*, 26 (1913) 402-410.

totale dans la vapeur d'eau est sensiblement égale à l'ionisation totale dans l'air. Il est difficile d'obtenir une bonne courbe de Bragg pour la vapeur d'eau, à

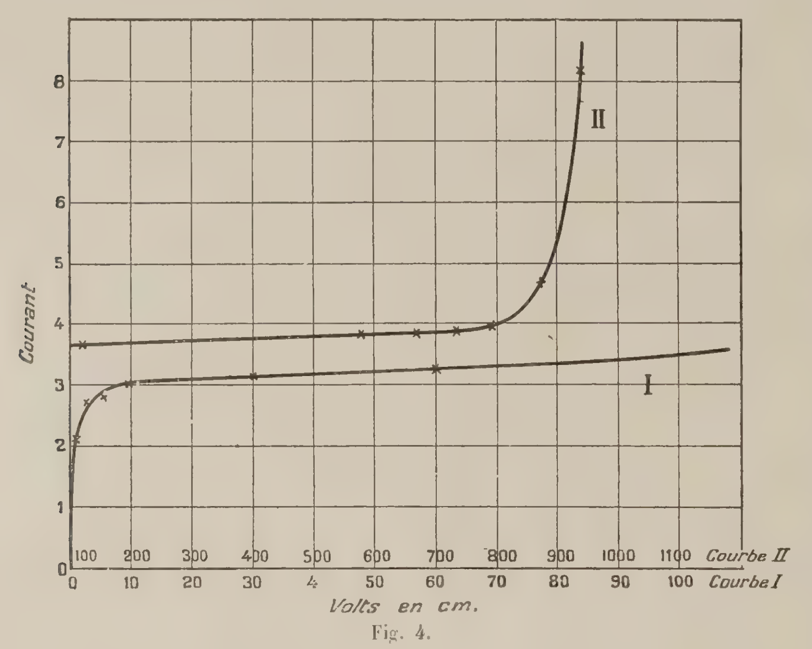


Fig. 4.

cause des très petites variations de température, il arrive souvent que de la vapeur d'eau en très faible quantité se condense sur l'ambre qui isole le plateau E (fig. 1), ce qui fait que les courants mesurés sont diminués. On se rend compte qu'un tel phénomène s'est produit en traçant la courbe en sens inverse, et on observe alors qu'à la même distance de la matière active on ne retrouve plus les mêmes courants que précédemment, et cela parce que petit à petit de la vapeur est venue se condenser en plus grande quantité là où il existait déjà des traces de condensation. La courbe I de la figure 3 a été tracée dans les deux sens et à la même distance de la matière active; le courant d'ionisation était sensiblement le même.

En ce qui concerne la tension nécessaire pour obtenir le courant de saturation dans la région du maximum elle a été déterminée en même temps qu'on traçait la courbe I de la figure 3.

La figure 4 indique le courant d'ionisation en fonction de la tension à laquelle se trouve la toile de la chambre d'ionisation. On y remarque trois parties, comme dans le cas de la courbe du courant de saturation tracée dans l'air; la courbe de Bragg à 83° a été tracée à une tension de 580 volts par cm, c'est-à-dire un peu avant le commencement de la troisième partie.

La tension de la vapeur saturante à 83° est de 40,05 cm[1]; dans le cas de l'air sous cette pression il faudrait un nombre de volts beaucoup plus grand pour atteindre cette dernière partie de la courbe de saturation. On voit que la vapeur d'eau (si elle ne se condense pas) isole assez bien même à haute température de sorte qu'il est absolument inutile d'employer des desséchants dans des électromètres où d'habitude le voltage n'est pas très élevé.

D'après la théorie développée par M. J. S. Townsend[1] la troisième partie de la courbe de saturation est due à l'ionisation produite par le choc entre les électrons et les molécules rencontrées.

Si l'on désigne par l la distance entre la toile de la chambre d'ionisation ($l = 0,33$ cm) et le plateau relié à l'électromètre, par n_0 le nombre d'ions produits par les rayons α, par n le nombre total d'ions (dus aux rayons α et à l'ionisation par choc) et si α est le nombre d'ions produits par choc par un ion négatif sur un parcours de 1 cm on a :

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{\alpha l} - 1}{\alpha l}, \qquad (1)$$

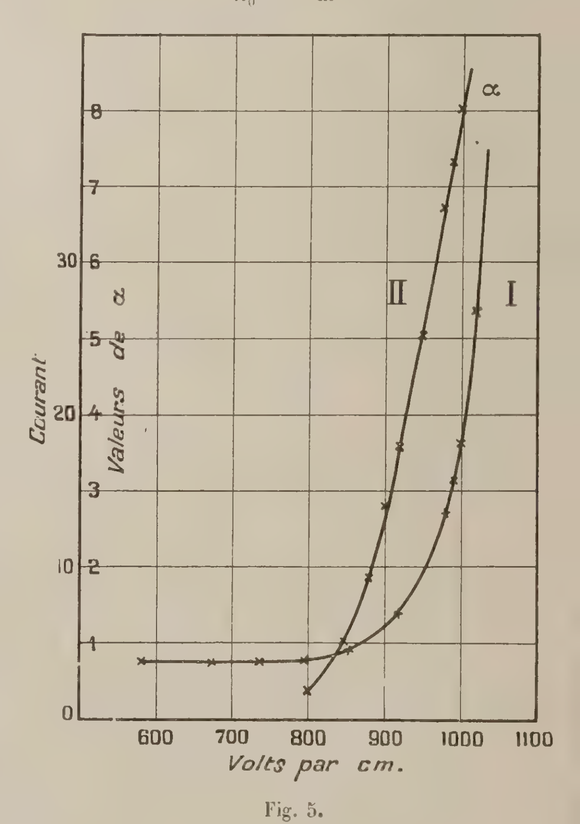


Fig. 5.

1. Société française de Physique. *Recueil de Constantes Physiques*, p. 288.

1. J. S. Townsend. *The Theory of Ionisation of Gases by Collision*.

$\frac{n}{n_0}$ est égal au rapport des courants correspondants qui sont donnés par la courbe du courant en fonction de la différence de potentiel. La relation (1) nous donne donc la valeur de α en fonction de la tension en volts par cm et les résultats obtenus sont représentés par la courbe II de la figure 5. La figure 6 représente la fonction $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{X}{p}\right)$, X étant les volts par cm et p la pression du gaz. M. Townsend a déduit par calcul la forme de la fonction $f\left(\frac{X}{p}\right)$, il trouve :

$$\frac{\alpha}{p} = Ne^{-\frac{NVp}{X}}$$

où N est le maximum de α et représente le nombre de

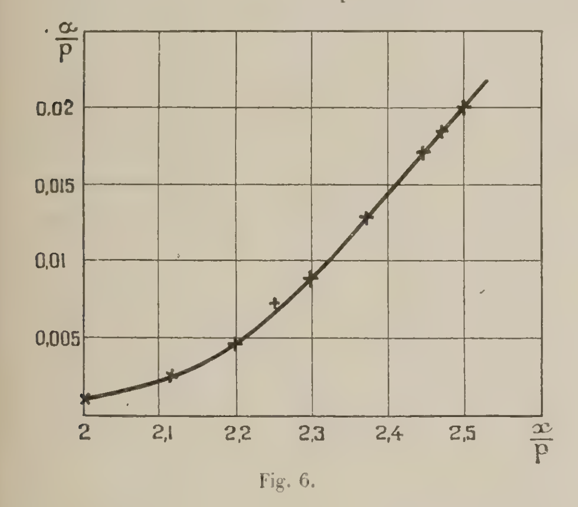


Fig. 6.

collisions entre un ion négatif et les molécules du gaz sur un parcours de 1 cm à 1 mm de pression, et V la chute de potentiel, le long du libre parcours d'un ion, nécessaire pour que celui-ci acquière une vitesse suffisante pour pouvoir ioniser. D'après ses expériences il trouve N = 12,9 et V = 22,4 et la valeur de α trouvée est plus grande que celle calculée. Dans l'expérience que j'ai faite la pression était de 400 mm et pour X = 1000 volts, on devrait donc avoir :

$$\frac{\alpha}{p} = 12{,}0\; e^{\frac{289\times 400}{1000}} = 12{,}9e^{-115{,}6} = \frac{12{,}9}{1{,}6\times 10^{50}}$$

or, d'après l'expérience $\frac{\alpha}{p} = 0{,}02$ valeur beaucoup plus grande que $\frac{\alpha}{p} = \frac{12{,}9}{1{,}6\times 10^{50}}$.

Ce travail confirme donc la loi de la racine carrée énoncée par MM. Bragg et Kleemann et l'ionisation totale est approximativement égale à l'ionisation totale dans l'air, ce qu'on pouvait prévoir d'après la composition moléculaire de la vapeur d'eau. Dans le cas des gaz si a est le parcours et p la pression on a trouvé $a \times p$ = Cte, dans le cas de la vapeur si d est la densité et a le parcours, j'ai vérifié à 3 pour 100 près que ad = Cte du moins entre 75° et 100°; si p est en gr par cm³ et a en cm, la valeur moyenne de la Cte est 0,00575. La trop grande discordance entre les valeurs de $\frac{\alpha}{p}$ trouvées par expérience et les valeurs tirées de la formule $\frac{\alpha}{p} = Ne^{-\frac{NVp}{X}}$ lorsque les pressions sont grandes m'a obligé à signaler ce fait.

Seulement il pourrait se faire que l'écart que je trouve soit dû au fait que le champ électrique est mal déterminé à cause de l'emploi d'une toile chargée négativement ce qui fait que le champ n'est pas uniforme.

Je me propose de refaire cette expérience en remplaçant la toile par un écran qui laisse passer les rayons α et en protégeant le disque E (fig. 1) d'un anneau de garde.

En terminant je remercie bien sincèrement Mme Curie et M. Debierne qui ont bien voulu me confier l'étude de cette question.

[Manuscrit reçu le 5 Mars 1914.]

Parcours des particules α dans l'air à différentes températures.

Par A. F. KOVARIK

[Laboratoire de Physique de l'Université de Cambridge.]

Le parcours d'une particule α dans quelques substances dépend de la nature et du nombre d'atomes de la substance rencontrés le long du chemin parcouru par la particule α.

A température ordinaire, on a trouvé que le parcours dans un gaz varie en raison inverse de la pression. Par analogie, on a admis que le parcours variait avec la température absolue, pour autant que la loi des gaz simples est applicable aux gaz considérés.

Dans quelques expériences sur l'ionisation par les

particules α, j'ai vu la nécessité de mesurer expérimentalement ce parcours entre 90° et 362° absolus.

La méthode employée pour mesurer les parcours des particules α est celle de Geiger et Nuttall[1]. La

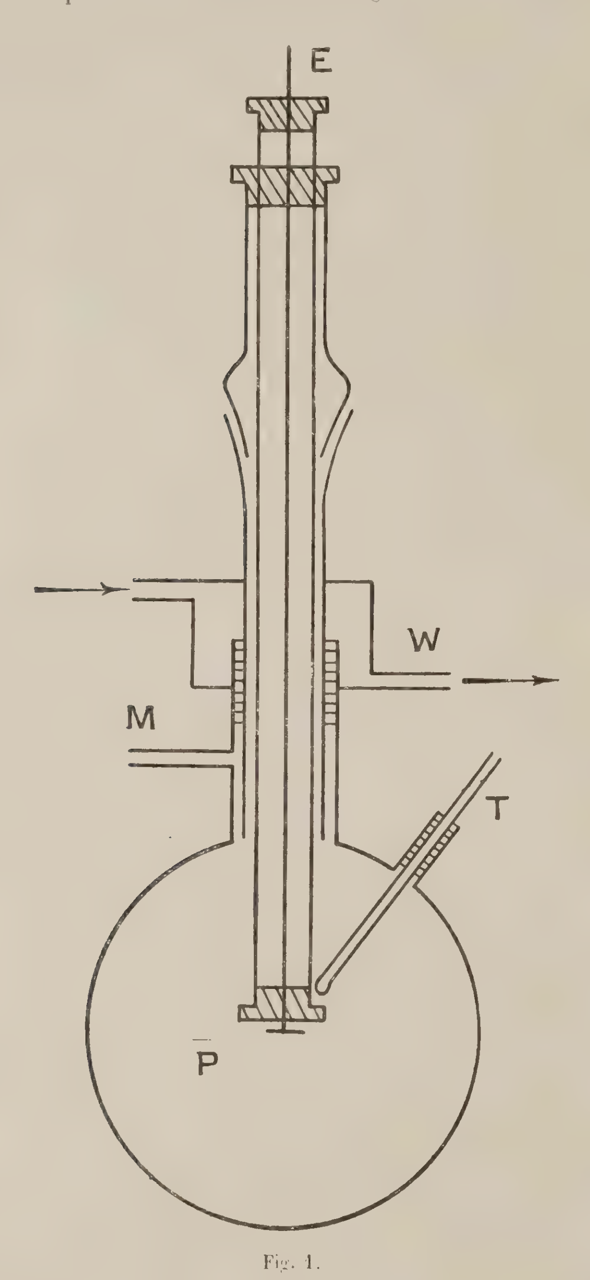


Fig. 1.

chambre d'ionisation avait 5 cm de rayon, dans quelques expériences, et 9 cm dans d'autres.

Ces chambres étaient en cuivre et portaient un prolongement également en cuivre auquel était attaché un tube en verre formant joint. La partie mobile contenait une tige E, à laquelle la substance active était fixée de façon à occuper le centre de la chambre (fig. 1). La tige E était reliée à l'électromètre. Cette tige était électriquement protégée par un cylindre de laiton en relation avec la terre. Le tout était maintenu en place par trois petits ressorts non représentés sur la figure et un bouchon en ébonite scellé à la cire au tube de verre.

Un condenseur à eau W protégeait le joint de cire entre le cuivre et le verre. A la température de l'air liquide, la cire se fend et occasionne des fuites. On a remédié aux fuites en recouvrant le joint avec deux petits tubes minces en caoutchouc.

La température était mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique T placé dans un tube de verre fixé lui-même au moyen de cire dans un tube de cuivre, le joint étant protégé, comme ci-dessus, par un tube de caoutchouc.

On déterminait la pression au moyen d'un manomètre à air libre et d'un baromètre. La substance à rayons α employée était une plaque de polonium P, d'environ 4 mm de diamètre. La différence de potentiel entre les parois du ballon et les matières actives était environ de 1100 volts.

Des observations ont été faites à la température du laboratoire et la température obtenue en plaçant la chambre d'ionisation dans la glace, dans l'air liquide ou dans l'eau bouillante.

La température de l'air liquide employé pour calibrer le couple thermo-électrique a été obtenue au moyen de la densité suivant Behn et Kiebitz.

Les courbes d'ionisation en fonction de la pression montrent des cassures brusques pour les températures ordinaires à la pression pour laquelle les particules α commencent à atteindre les parois de la chambre d'ionisation; mais aux basses et hautes températures le changement n'est pas si brusque, on obtient seulement une courbure arrondie (voir figure 2).

Ce fait est très certainement dû à quelques courants de convection (qui existent certainement du fait qu'une partie du col de l'appareil n'a pu être immergée dans le bain). La circulation de l'air peut permettre une légère différence de parcours pour les particules α individuelles.

Température absolue	Parcours en centimètres dans l'air à 760 m/m	Chambre d'ionisation	Parcours / température absolue
90,0	1,13	5	0,0125
273,7	2,56	5	0,0130
297,3	3,86	5	0,0130
298,0	3,84	5	0,0129
298,0	3,85	5	0,0129
300,0	3,87	5	0,0131
362,0	4,73	5	

Pour des pressions supérieures à la pression qui correspond au moment où les particules α viennent juste atteindre les parois de la chambre d'ionisation, l'effet d'ionisation total n'est point affecté par de telles variations; toutefois, au-dessous de cette pres-

1. *Le Radium* **10**, (1913).

sion, les points sur la courbe d'ionisation en fonction de la pression tendent à être plus bas, quoique l'ionisation de la particule α soit plus grande près de la fin de son parcours; l'effet a spécialement lieu à l'infléchissement de la courbe.

Si cela est exact, la valeur du parcours aux basses la chambre de 5 cm de diamètre, et la courbe 3, à 362° absolus, au moyen de la chambre de 5 cm. Les ordonnées en unités arbitraires représentent le courant d'ionisation et les abscisses représentent les pressions en millimètres de mercure. Les résultats des expériences sont donnés dans le tableau (voir page 70).

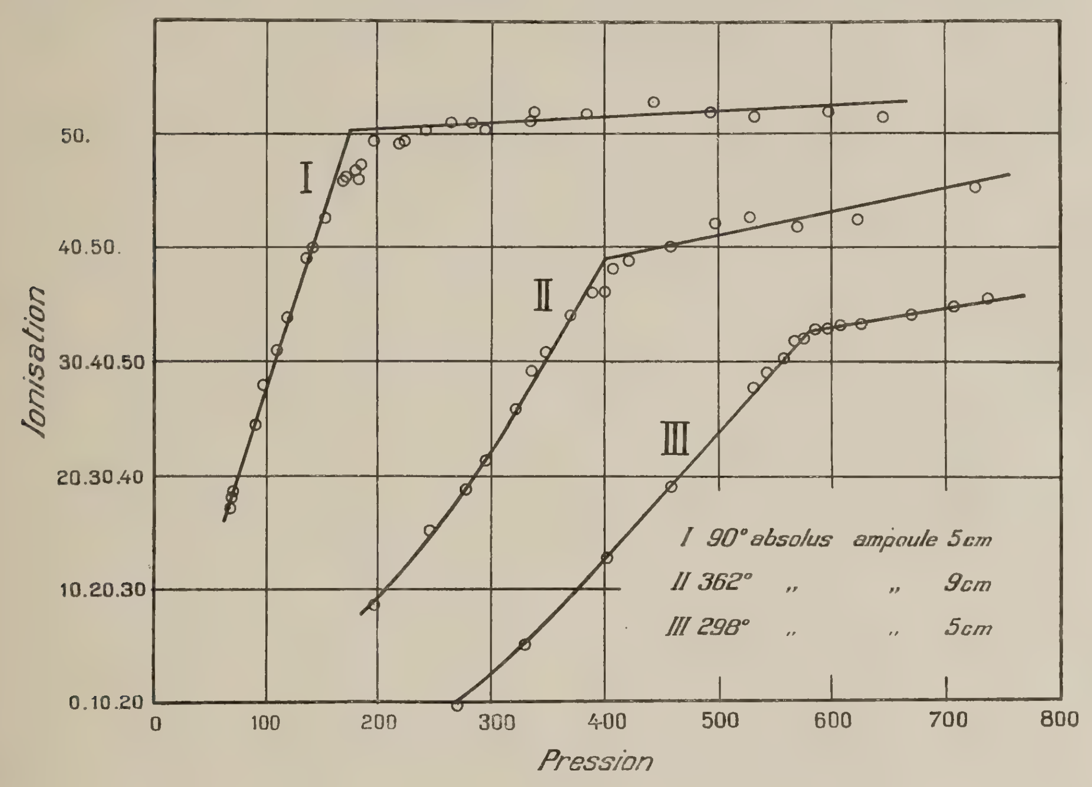


Fig. 2.

températures doit être légèrement plus grande. D'autre part, le couple thermo-électrique est au-dessus de l'espace ionisé, et à environ 8 cm au-dessous de la surface de l'air liquide; il en résulte que les indications peuvent être plus élevées qu'elles ne seraient dans la partie ionisée, ce qui rendrait le rapport du parcours à la température absolue trop petit.

La figure 2 représente trois spécimens de courbes : la courbe 1, à 90° absolus, au moyen de la chambre d'ionisation de 5 cm; la courbe 2, à 298° absolus, avec

Le parcours dans l'air à 0° centigrade et à la pression de 760 mm est de 3,56 cm.

La valeur trouvée par Geiger et Nuttall est de 3,58. On peut remarquer que le parcours divisé par la température est constant, excepté pour les basses températures, et l'écart est tel qu'il peut être, si l'on tient compte de l'écart de la densité de l'air, de l'équation de la loi des gaz, ainsi que des erreurs expérimentales indiquées ci-dessus.

[Manuscrit reçu le 15 mars 1914.]

Sur la distinction des préparations de radium et des préparations de mésothorium d'inégale ancienneté au moyen de leur rayonnement.

Par Otto HAHN

[Laboratoire de Radioactivité de l'Institut de Chimie Empereur Guillaume, de Dahlen.]

Le radium et le mésothorium ont pris un intérêt particulier dans ces dernières années à cause de leur application à l'irradiation des tumeurs malignes. Il faut évidemment pour cela des doses très fortes — en général environ 100 mgr de bromure — et l'acquisition des préparations nécessaires représente un

grand sacrifice financier. Or le radium et le mésothorium ne se comportent pas d'une façon tout à fait semblable au point de vue radioactif et physique : leur application médicale peut être, à maints égards, influencée par ces facteurs. On comprend donc l'intérêt qu'il y a à pouvoir distinguer le radium du mésothorium d'une façon simple, autant que possible sans modifier les préparations elles-mêmes.

Dans le cas du mésothorium on a de plus à tenir compte de l'ancienneté plus ou moins grande des préparations. Les préparations fraîches ont commercialement plus de valeur que les anciennes, et il y a donc également intérêt à distinguer d'une façon simple les échantillons de mésothorium d'âge différent. Les différences entre le mésothorium jeune et le mésothorium vieux viennent des variations de son rayonnement. Le radium fraîchement préparé ne donne naissance qu'à l'émanation dont la durée de vie est relativement courte, de sorte que les sels de radium en tube scellé présentent au bout d'un mois une activité pratiquement constante.

Le mésothorium, au contraire, donne naissance à un produit dont la durée de vie est plus longue, le radiothorium, de sorte que la formation progressive du radiothorium, jointe à la disparition progressive du mésothorium, donne lieu à un changement lent d'activité, dont l'allure est telle que le mésothorium commercial commence par augmenter d'activité durant quelques années, puis décroît d'une façon continue. La diminution d'activité jusqu'à la moitié de la valeur initiale peut durer, selon le genre de rayons qu'on considère, de 16 à 20 ans.

C'était une idée assez naturelle de chercher à distinguer les différentes préparations au moyen des rayons pénétrants. Cette méthode est celle qui permet de doser le radium et le mésothorium ; elle a aussi permis, dans des conditions convenables, d'arriver à distinguer les différentes préparations.

On sait depuis longtemps que les rayons γ du radium et du mésothorium présentent des différences au point de vue de la pénétration. On tient compte de ce fait pour le dosage des préparations et pour obtenir des indications comparables on est convenu de spécifier à travers quelle épaisseur de plomb on mesure le rayonnement γ. C'est ainsi qu'on s'est entendu pour mesurer le rayonnement qui pénètre dans l'appareil après avoir traversé 5 mm de plomb. Si par exemple on parle de 50 mgr de mésothorium, cela signifie que l'intensité de la préparation en question, après passage du rayonnement à travers 5 mm de plomb, est exactement la même que celle de 50 mgr de radium pur, étudié à travers la même épaisseur de plomb avec le même instrument de mesure.

Bien qu'on connaisse donc depuis longtemps la diffé- [illegible]tration des rayons du radium et du méso- [illegible]ourtant pas que ces différences puissent servir de base à une discrimination certaine des produits. C'est pourtant ce qui a lieu, comme nous allons le démontrer.

La recherche a porté sur 5 préparations différentes :

1. Bromure de radium pur (activité 0,845 mgr de radium métal).

2. Bromure de mésothorium commercial, fraîchement préparé (activité 1,15).

3. Bromure de mésothorium vieux de deux ans (activité 2,33).

4. Bromure de mésothorium neuf, exempt de radium (activité 0,82).

5. Radiothorium séparé depuis longtemps du mésothorium et purifié par précipitation (activité 0,90).

Toutes ces préparations ont été scellées dans des tubes de verre mince, de 3 mm de diamètre, de 3 à 5 cm de longueur. Comme instrument de mesure on s'est servi de l'électroscope à rayons γ. On sait quelle influence considérable exercent en radioactivité et en thérapeutique les rayons secondaires excités sur différents métaux par les rayonnements β et γ des substances radioactives. Aussi a-t-on essayé d'abord de voir si les mesures diffèrent quand on change le revêtement intérieur de l'électroscope en le constituant de feuilles des divers métaux.

A cet effet on a utilisé trois électroscopes différents. L'un était entièrement en plomb de 3,5 mm d'épaisseur, et avait la forme d'un cube de 12 cm de côté. Le second avait exactement les mêmes dimensions, mais ses parois étaient en plomb de 2 mm d'épaisseur revêtu intérieurement de 1 mm d'aluminium. Le troisième était un peu plus grand (15 cm de côté), il était en plomb de 2 mm revêtu intérieurement de 1 mm de zinc.

Les mesures faites avec les trois électroscopes présentaient des particularités remarquables. L'effet des rayons γ était toujours notablement plus grand sur l'électroscope en plomb que sur les autres. A égale distance des préparations radioactives, l'électroscope en zinc, pourtant deux fois plus grand que l'électroscope en plomb, donnait des effets à peine supérieurs. L'électroscope en aluminium donnait des effets plus de moitié moindres.

On reconnaît clairement sur cet exemple la nécessité de tenir compte des rayons secondaires dans toutes les expériences thérapeutiques faites avec des substances fortement radioactives et avec des écrans de plomb. Lorsqu'on veut éviter le rayonnement secondaire, il faudra compléter les écrans de plomb par des substances plus légères qui émettent peu de rayons secondaires et absorbent ceux qui proviennent du plomb. Le papier ou le caoutchouc peuvent servir à cet usage.

Ceci posé, pour distinguer entre elles les différentes préparations, on s'est servi exclusivement de l'électroscope en plomb, le plus avantageux au point de

vue de la sensibilité. Les nombres obtenus sont donc directement comparables entre eux. Les courbes d'absorption fournies par les cinq préparations ci-dessus ont été construites à une échelle telle qu'on a toujours pris égal à 100 le rayonnement arrivant directement dans l'électroscope sans interposition d'écrans de plomb. Ces rayons n'avaient donc à traverser que les 3,3 mm de plomb de la paroi de l'électroscope.

L'auteur a construit alors un grand nombre de courbes d'absorption des rayons γ en prenant comme abscisses les épaisseurs de plomb interposées (de 1 à 40 mm) et comme ordonnées les activités observées. Ces courbes ont été dressées d'une manière comparative en associant chaque fois deux des préparations mentionnées ci-dessus. On peut donc déduire immédiatement, pour une épaisseur de plomb quelconque, le rapport des absorptions subies par les rayons γ de deux quelconques de ces préparations.

Comme le montrent les différentes courbes obtenues, on peut distinguer effectivement et d'une manière sûre le radium du mésothorium et les différentes préparations de mésothorium entre elles. Pour avoir cette sécurité, il faut opérer avec des préparations dont l'activité soit à peu près du même ordre que celle des échantillons étudiés ici et qui soient enfermées dans des tubes de formes semblables. Il est probable qu'il n'y a pas d'importance à ce que la préparation soit enfermée dans un tube de verre, d'argent ou d'or. Car l'absorption des rayons γ dans ces couches minces est négligeable à côté de celles que produisent les parois de plomb de l'électroscope. D'ailleurs les rayons secondaires d'inégale intensité produits par les différents métaux servant d'enveloppes sont sûrement absorbés par la paroi de l'électroscope.

Voici un tableau permettant de connaître l'absorption relative des rayons γ pour les cinq types de préparations étudiés.

Tableau I

Mm. plomb.	Radium.	Méso-thorium neuf.	Méso-thorium vieux.	Méso-thorium sans radium.	Radio-thorium
3,3	190	100	100	100	100
5	84,5	86,7	85,5	87,3	86,5
10	57,6	60,7	f0,1	60,8	83,1
15	41,9	44	44,6	43,2	47,1
20	31,5	32,1	33,2	31,5	36,8
25	24,2	23,7	25,2	22,8	29,1
30	18,6	17,7	19,4	16,7	23 3
35	14,3	13,4	15.5	12,2	18,8
40	11,3	9,9	11,8	9,2	13,3
45	9,0	7,5	9,1	6,8	12,4

On voit clairement sur ce tableau les différences entre les diverses substances. Le radium et le mésothorium vieux ont sensiblement les mêmes valeurs initiales et finales, de sorte qu'il semblerait impossible de les distinguer si l'on ne faisait aussi entrer en ligne de compte les valeurs intermédiaires. Mais celles-ci font voir très nettement, surtout entre 10 mm et 20 mm de plomb, que les deux substances sont faciles à distinguer. Il est intéressant de comparer entre elles les valeurs données par la dernière ligne, c'est-à-dire celles qui correspondent à 45 mm de plomb. Si l'on pose ici la valeur 9,0 du radium comme égale à 100, on trouve pour les autres substances les valeurs suivantes :

Radium		= 100
Mésothorium neuf		= 83,4
»	vieux	= 101,1
»	sans radium	= 75,5
Radiothorium		= 138

Déjà la différence entre 3,3 mm et 5 mm de plomb n'est pas à négliger, comme le montre la comparaison des deux premières lignes du Tableau. Or comme pour le dosage du mésothorium au moyen du radium on emploie, ainsi qu'il a été dit au début, un écran de plomb de 5 mm, et non de 3,3 mm, il y a un intérêt pratique assez grand à connaître les différences d'absorption rapportées à une même activité initiale mesurée à travers 5 mm. de plomb. Les nombres du Tableau I ont été recalculés dans ces conditions et se trouvent rassemblés dans le Tableau II.

Tableau II

Mm. plomb.	Radium.	Méso-thorium neuf.	Méso-thorium vieux.	Méso-thorium sans radium.	Radio-thorium.
3,3	118,2	115,3	116,8	114,4	115.2
5	100	100	100	100	100
10	68,1	70	70,3	69,7	74.7
15	49,7	60,07	52,15	49.4	54,2
20	37,3	37	38,8	36,1	42,5
25	28,65	27,3	29,5	26,1	33,5
30	22.0	20,4	22,7	19,14	26,8
35	16,92	15,45	17,65	13,97	21,65
40	13,38	11,42	13,8	10,54	17.6
45	10,63	8,65	10,65	7.75	14,27

Comme on pourrait s'y attendre, dans le Tableau II les différences des valeurs pour 45 mm. de plomb entre le mésothorium neuf, le mésothorium exempt de radium et le radium sont encore un peu plus marqués que dans le Tableau I ; les différences entre le radium et le mésothorium vieux sont de l'ordre des erreurs expérimentales. C'est ce que montre la liste suivante où l'on a de nouveau posé égale à 100 la valeur relative au radium après passage de 45 mm. de plomb.

Radium		= 100
Mésothorium neuf		= 81,4
—	vieux	= 100,2
—	sans radium	= 73,5
Radiothorium		= 134,3

L'objet de la présente communication étant pure-

ment pratique, à savoir obtenir une distinction commode entre les différents produits radioactifs, au moyen de leur rayonnement γ, il paraît inutile de reproduire ici les valeurs des coefficients d'absorption, leur variation avec les conditions expérimentales, etc. Rappelons seulement encore une fois, pour terminer, l'effet extraordinaire de la nature du métal de l'électroscope sur les radioactivités mesurées, effet maintes fois confirmé par l'observation du rayonnement secondaire si intense du plomb. Ce rayonnement secondaire du plomb paraît avoir été la cause de maintes découvertes, voire de maint accident, en radiothérapie.

[Manuscrit reçu le 25 Mars 1914].

[Traduit de l'allemand par L. Bloch.]

Contribution à l'étude optique des milieux troubles. Relation entre le pouvoir absorbant et la polarisation de la lumière diffusée.

Par A. BOUTARIC

[Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier, Laboratoire de Physique].

1. — J'ai montré[1] que la transparence de l'atmosphère est liée à la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée par le ciel, dans le vertical du soleil et à 90°; quand la proportion de lumière polarisée diminue le pouvoir absorbant augmente.

Je me suis demandé si le phénomène observé sur l'atmosphère — que l'on tend à considérer, de plus en plus, comme un milieu trouble — est général. Les modifications qui font diminuer la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée par un milieu trouble, augmentent-elles, en même temps, le pouvoir absorbant du milieu pour les radiations lumineuses?

Le problème n'a été, à ma connaissance, l'objet d'aucune étude expérimentale ou théorique[2]. J'ai essayé de l'examiner dans quelques cas particuliers.

I. — *Milieux troubles constitués par un fin précipité de chlorure d'argent en suspension dans l'eau.*

J'ai utilisé tout d'abord, comme milieu trouble, un précipité très fin de chlorure d'argent en suspension dans l'eau : c'est sur ce précipité que Hurion[1] s'était proposé de vérifier la formule de lord Rayleigh.

2. *Étude de la lumière transmise.* — Pour étudier comment varie l'intensité de la lumière transmise à travers le milieu j'ai employé le dispositif suivant :

La lumière, émise par un bec Auer et concentrée à l'aide d'une lentille, traverse la cuve à faces parallèles dans laquelle on produira le milieu trouble et pénètre dans la moitié supérieure de la fente d'un spectrophotomètre de Glan. La lumière émise par le même bec est envoyée, par l'intermédiaire d'une autre lentille et de deux prismes à réflexion totale, dans la moitié inférieure de la fente du spectrophotomètre. On introduit dans la cuve une solution de chlorure de potassium et on établit l'égalité des deux plages vues dans le spectrophotomètre : soit α_0 la division lue. Par l'addition d'une solution étendue d'azotate d'argent on produit le précipité ; on rétablit l'égalité des plages en tournant l'analyseur : soit α la division lue. Si l'on désigne par I_0 l'intensité de la lumière transmise par la cuve avant la production du précipité et par I l'intensité transmise par le milieu trouble on a :

$$\frac{I}{I_0} = \mathrm{tg}^2\alpha_0 \ \mathrm{cotg}^2\alpha.$$

3. — La cuve utilisée avait 95 mm. de long et 59 de large. On versait dans la cuve 270^cc d'une solution contenant 20^cc d'une liqueur saturée de chlorure de potassium. La dissolution dans laquelle on va produire le milieu trouble ne doit être ni trop, ni trop

1. C. Boutaric. *Le Radium*, janvier 1914.

2. Ce que l'on sait de précis est fourni par la théorie de Lord Rayleigh. Quand un milieu trouble est constitué par des particules dont les dimensions sont négligeables vis-à-vis de la longueur d'onde : 1° la lumière diffusée à 90° du rayon incident est complètement polarisée ; 2° l'intensité de la lumière transmise est donnée par la formule $I = I_0 e^{-\frac{Knx}{\lambda^4}}$, I_0 étant l'intensité initiale, n le nombre des particules par centimètre cube, x le chemin traversé, K une constante qui dépend des propriétés du milieu transparent dans lequel on forme la suspension et de celles des particules en suspension.

Quand les particules grossissent on sait aussi que la polarisation cesse d'être complète à 90° du rayon incident.

1. Hurion. *C. R.*, **152**-1431.

peu concentrée : une solution trop concentrée dissout le précipité ; dans une solution trop étendue le précipité se forme plus lentement[1]. Dans certaines limites assez larges de concentrations la vitesse de formation du précipité demeure constante. Après avoir noté la division α_0 qui donnait, dans ces conditions, l'égalité des plages on ajoutait 60^{cc} d'une solution contenant, suivant les cas,

5 10 20

centimètres cubes d'une liqueur d'azotate d'argent à $0^{gr},4$ par litre.

Pour abréger le discours je désignerai ces solutions respectivement par les noms de

Solution 1 Solution 2 Solution 3

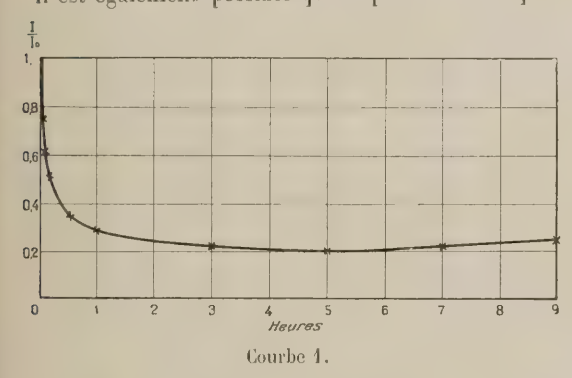
Le spectrophotomètre avait été gradué en longueurs d'onde et les mesures du pouvoir absorbant ont été faites pour diverses longueurs d'onde.

4. — L'allure générale et constante de la variation de I avec le temps est la suivante :

Immédiatement après qu'on a ajouté l'azotate d'argent à la solution de chlorure de potassium la transparence est à peine troublée ; l'absorption exercée sur la lumière est très faible. Cette absorption augmente, d'abord assez vite, puis, plus lentement ; elle passe par un maximum et décroît ensuite.

L'augmentation progressive du pouvoir absorbant après qu'on a ajouté l'azotate d'argent tient certainement, au moins en partie, à ce que les grains formés dès le début se soudent entre eux ; pour un même poids de précipité l'absorption est en effet d'autant plus grande que les grains sont plus gros.

Il est également possible que le poids total de pré-



Courbe 1.

cipité aille en croissant avec le temps : cela se produirait, par exemple, si le chlorure d'argent formé par le mélange des solutions de chlorure de potassium et d'azotate d'argent constituait tout d'abord une solution sursaturée de laquelle il se déposerait progressivement ; rien ne s'oppose *a priori* à cette interprétation que je me propose d'ailleurs d'examiner de plus près. Cette précipitation progressive contribuerait, concurremment avec le grossissement des grains déjà formés, à l'augmentation du pouvoir absorbant.

Le maximum d'opacité et l'augmentation consécutive de la transparence s'expliquent par le dépôt des gros grains formés.

A titre d'exemple voici les résultats obtenus dans une expérience et que l'on a portés sur la courbe 1.

Solution 2 : $\lambda = 649$

t	$\frac{I}{I_0}$
2^m	0,737
3	0,614
10	0,499
39	0,346
1^h	0,282
3^h	0,218
5^h	0,204
7^h	0,227
9^h	8,250

5. Polarisation de la lumière diffusée. — La cuve rectangulaire était traversée dans le sens de la longueur par un faisceau parallèle de rayons lumineux issus d'un arc électrique. On mesurait la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée, à 90 degrés du rayon incident, c'est-à-dire dans le sens de largeur de la cuve, à l'aide d'un photo-polarimètre de Cornu. Les glaces de la cuve étant traversées normalement à l'entrée et à la sortie des rayons lumineux les réfractions correspondantes n'introduisaient aucune perturbation dans la mesure des proportions de lumière polarisée.

Quelques auteurs ont fait des mesures de proportion de lumière polarisée dans la lumière diffusée par les milieux troubles en *lumière blanche*[1]. On ne peut, dans ces conditions, obtenir des résultats comparables qu'au début, lorsque l'intensité de la lumière diffusée est faible : les deux plages du spectrophotomètre ont alors une même teinte grisâtre et il est possible de les rendre identiques. Peu à peu, à mesure qu'augmente l'intensité de la lumière diffusée, les deux plages prennent une coloration différente et il devient difficile d'apprécier l'égalité d'éclairement. On peut conclure immédiatement que la polarisation ne doit pas être la même pour les différentes couleurs, ce dont il est aisé de s'assurer par des mesures directes, en appliquant contre les parois de la cuve, à l'entrée ou à la sortie des rayons, un verre coloré.

1. Il ne serait pas indifférent, non plus, de former le précipité en versant la quantité de chlorure de potassium nécessaire pour qu'on ait la même masse totale de précipité dans une solution concentrée d'azotate d'argent. Ce sont là des questions liées à la vitesse de formation des précipités sur lesquelles je me propose de revenir prochainement.

1. Pernter. *Denkschriften der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften*, **73** (1901) 301.

Voici quelques exemples de mesures faites sur des cuves, dans lesquelles un régime stable était atteint, pour différentes couleurs :

Polarisation :

bleu :	0,29	0,26	0,09
jaune :	0,50	»	0,28
rouge :	0,53	0,56	0,39

6. La proportion de lumière polarisée va généralement en décroissant à partir du moment où l'on a produit le précipité; elle décroît d'autant plus vite que la concentration est plus grande.

Cette décroissance peut s'expliquer par les mêmes causes que l'augmentation du pouvoir absorbant, à savoir, le grossissement des grains et, peut-être, simultanément, une augmentation progressive de la masse totale du précipité qui se formerait lentement.

Il semblerait même que la polarisation dût décroître, passer par un minimum qui coïnciderait avec le maximum d'absorption, pour croître ensuite à nouveau. En réalité, il n'en est pas ainsi : on n'observe, ni le minimum, ni la croissance consécutive.

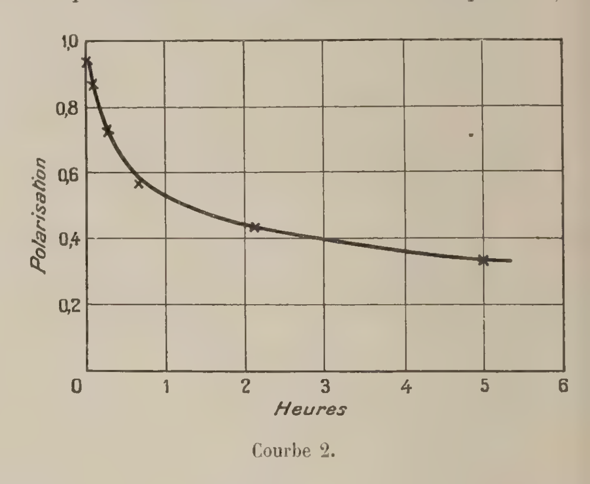
Et il est facile de comprendre pourquoi : quand les grains grossissent et se précipitent l'intensité de la lumière diffusée diminue, mais les quelques grains qui restent en suspension, relativement gros, diffusent une lumière peu polarisée; de plus, il y a toujours une faible quantité de lumière de fluorescence, non polarisée, qui se superpose à la lumière diffusée et qui prend d'autant plus d'importance que l'intensité de cette dernière est plus faible.

Voici les valeurs de la polarisation mesurées avec un verre bleu, pour un précipité obtenu dans les conditions indiquées précédemment (**3**), mais en prenant 20 cc d'une solution d'azotate d'argent d'environ 0 gr. 1 par litre :

t	P
0m	0,94
5m	0,87
8m	0,85
16m	0,71
40m	0,57
2h10m	0,45
2h	0,33

Ces résultats sont portés sur la courbe 2.

C'est, sans doute, à l'influence de la lumière de fluorescence qu'il faut rattacher l'explication d'un phénomène assez curieux que l'on observe avec des solutions très étendues : la proportion de lumière polarisée va d'abord en croissant; elle passe par un maximum et décroît ensuite. En voici quelques exemples obtenus dans les conditions indiquées (**3**),



Courbe 2.

mais avec une solution d'azotate d'argent à 0 gr. 1 par litre :

0 cc 5 d'azotate :

t	P
0m	0,63
15m	0,78
20m	0,83
40m	0,85
1h10m	0,85
5h40m	0,85
18h	0,85
42h	0,85

1 cc d'azotate :

t	P
0m	
5m	0,78
15m	0.89
25m	0,90
45m	0,90
1h45m	0,88
2h15m	0,84
5h15m	0,79

2 *cc d'azotate* (Courbe 3, sauf la dernière mesure) :

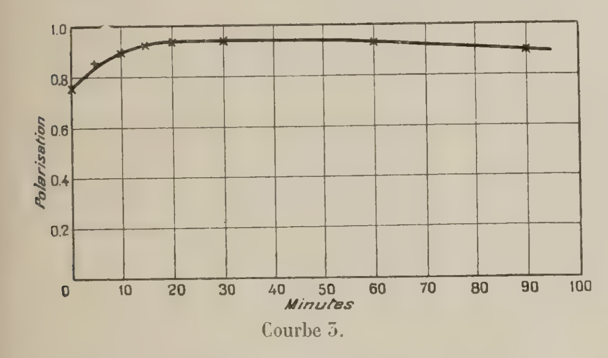
t	P
0m	0,75
5m	0,85
10m	0,89
20m	0,93
30m	0,92
60m	0.92
1h30m	0,90
24h	0,79

5 *cc d'azotate* :

t	P
0m	0,91
5m	0,95
10m	0,95
20m	0,94
1h	0,93
1h30	0,91
4h45	0,77
28h	0,71

Pour une quantité d'azotate plus grande, le phénomène devient régulier : la décroissance a lieu à partir du moment où l'on a produit le précipité.

L'accroissement anormal du début constaté dans les cas précédents doit tenir à ce que la lumière de fluorescence perd de son importance relative à mesure que les particules, devenant plus grosses ou plus nombreuses, l'intensité de la lumière qu'elles diffusent va en augmentant.



Courbe 3.

7. Relations entre la polarisation et l'absorption. — En opérant sous des températures pas trop différentes et avec les mêmes quantités de chlorure de potassium et d'azotate d'argent on obtient des milieux très bien comparables entre eux : les valeurs obtenues dans différentes expériences pour la polarisation et pour l'absorption en fonction du temps sont très voisines.

J'ai donc mesuré : 1° l'intensité de la lumière transmise à des intervalles de temps déterminés dans plusieurs séries d'expériences dont j'ai pris la moyenne ; 2° la proportion de la lumière polarisée aux mêmes intervalles dans des solutions identiques.

Voici, résumés en des tableaux, les résultats obtenus.

Solution 1

t	$\frac{I}{I_0}$ ($\lambda = 649$)	$\frac{I}{I_0}$ ($\lambda = 527$)	P (bleu)
2 min.	0,868	0,774	0,896
5 —	0,836	0,688	0,857
10 —	0,786	0 591	0,815
30 —	0,681	0,455	0 648
60 —	0,601	0,402	0,500

Solution 2

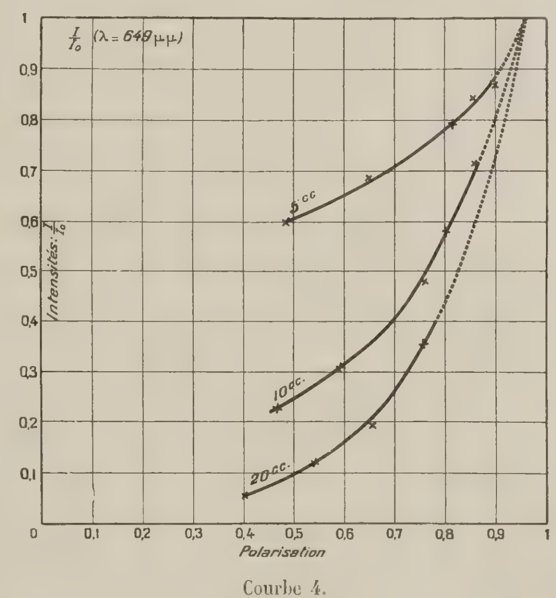
t	$\frac{I}{I_0}$ ($\lambda = 649$)	$\frac{I}{I_0}$ ($\lambda = 527$)	P (bleu)
2 min	0,711	0,498	0,853
5 —	0,578	0,336	0,799
10 —	0,476	0,238	0,755
30 —	0,310	0,144	0,595
60 —	0,257	0,113	0,465

Solution 3

t	$\frac{I}{I_0}$ ($\lambda = 649$)	$\frac{I}{I_0}$ ($\lambda = 527$)	P (bleu)
2 min.	0,357	0,115	0,755
5 —	0,198	0,042	0,656
10 —	0,126	0,022	0,533
30 —	0,053	0,011	0,395

Les valeurs de $\frac{I}{I_0}$ en fonction de la polarisation ont été représentées sur les courbes 4 et 5.

Pour chaque solution, quelle que soit la longueur d'onde, les points obtenus se placent sur une même courbe d'allure régulière montrant que la polarisation diminue en même temps que l'intensité de la lumière transmise[1].

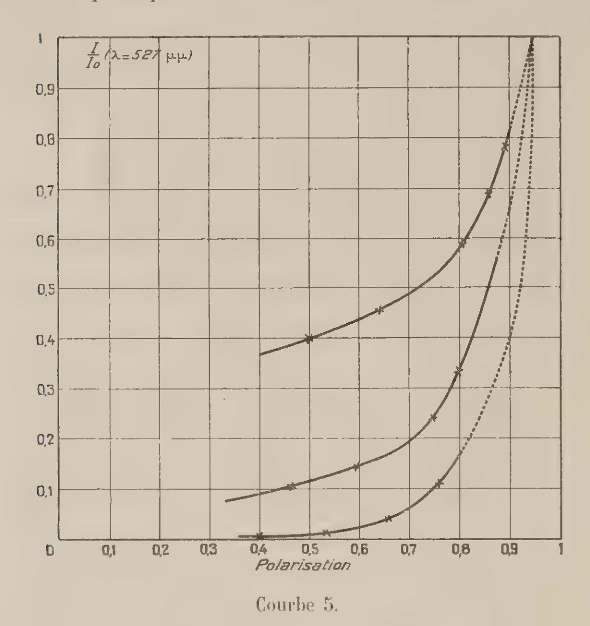


Courbe 4.

Mais les courbes correspondant à diverses concentrations ne se superposent pas. Pour une même valeur de la polarisation l'intensité transmise est d'autant plus grande que la masse totale de précipité est plus faible. On peut rendre compte de ce fait

1. Les mesures de polarisation ont été faites à travers un verre laissant passer des radiations voisines de $\lambda = 527$. Il ne faut guère songer à faire des mesures en lumière monochromatique, l'intensité de la lumière diffusée étant trop faible.

dans la théorie de Lord Rayleigh. Toutes les particules, même celles qui sont de petites dimensions vis-à-vis de la longueur d'onde, diminuent l'intensité de la lumière transmise : quand on opère sous des concentrations plus fortes, l'augmentation du nombre des particules de petites dimensions est une cause d'affaiblissement de l'intensité. Or, ces mêmes particules, *quel que soit leur nombre*, diffuseraient de la



Courbe 5.

lumière complètement polarisée ; leur présence n'influe pas sur la polarisation. De deux milieux troubles présentant la même polarisation, celui qui contient le plus de particules de faibles dimensions sera donc le plus absorbant. Cette considération permet d'interpréter aisément les courbes obtenues si l'on fait la remarque que les milieux constitués par le précipité de chlorure d'argent ne sont certainement pas homogènes et contiennent des grains de grosseurs différentes.

8. Variation de l'intensité transmise avec la longueur d'onde. — D'après Lord Rayleigh l'intensité de la lumière transmise par un milieu trouble dont les particules seraient de faibles dimensions vis-à-vis les longueurs d'onde est donnée par la formule :

$$I = I_o e^{-\frac{kx}{\lambda^4}}.$$

Je me suis proposé de vérifier si, pour les suspensions de chlorure d'argent, une expression de la forme :

$$I = I_o e^{-\frac{kx}{\lambda^n}}.$$

pouvait convenir.

L'équation précédente peut se transformer pour permettre un calcul aisé de l'exposant n. On a successivement :

$$\text{Log} \frac{I}{I_o} = -\frac{kx}{\lambda^n};$$

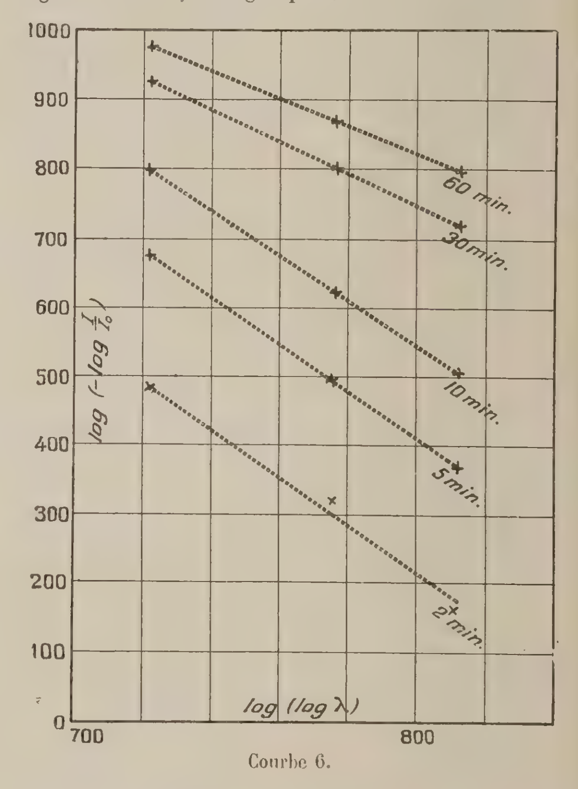
$$\lambda^n \left(-\text{Log} \frac{I}{I_o} \right) = \text{const};$$

$$n \log \lambda + \text{Log} \left(-\text{Log} \frac{I}{I_o} \right) = \text{const}.$$

On peut d'ailleurs remplacer les logarithmes népériens par les logarithmes vulgaires et écrire :

$$n \log \lambda + \log \left(-\log \frac{I}{I_o} \right) = \text{const}.$$

Si l'on construit une courbe en portant en abscisses $\log \lambda$ et en ordonnées $\log \left(-\log \frac{I}{I_o} \right)$ les points doivent se disposer sur une droite dont le coefficient angulaire donne, au signe près, la valeur de n.



Courbe 6.

Voici, par exemple, pour les solutions 2 les valeurs de $\log \left(-\log \frac{I}{I_o} \right)$ obtenues pour les diverses longueurs d'onde à des instants différents.

Solution 2

t	λ = 640	λ = 597	λ = 527	n
2 min	171 (1)	326	482	3,55
5 —	377	501	675	3,33
10 —	509	625	795	3,18
30 —	714	800	926	2,35
60 —	796	866	965	1,99

1. La connaissance de la valeur absolue des logarithmes n'est pas nécessaire.

Les courbes 6 montrent que les points représentatifs, aux différents instants, se placent bien sur des droites. La seule divergence notable se produit pour les points obtenus 2 minutes après la formation du précipité. Mais à ce moment le précipité évolue très rapidement, et une erreur de quelques secondes sur le moment où l'on fait l'observation est suffisante pour expliquer la divergence : quelques précautions que l'on prenne, en effet, pour faire les mesures au moment voulu il faut toujours un certain temps, variable avec l'état de fatigue de l'œil, pour amener les deux plages à l'égalité.

(Dans le tracé des courbes on a adopté deux échelles différentes pour les abscisses et les ordonnées afin d'éviter des dimensions exagérées.)

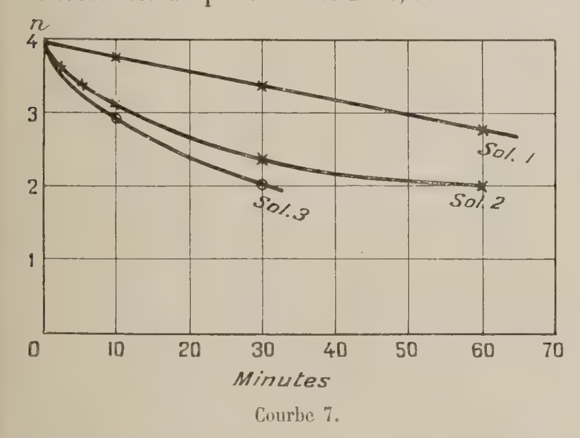
Les valeurs de n indiquées dans la dernière colonne ont été obtenues en utilisant de deux en deux les trois observations.

Des calculs analogues pour les diverses concentrations ont donné les résultats suivants :

t	Valeurs de n.		
	Sol. 1.	Sol. 2.	Sol. 3.
2 min.	2,8 (?)[1]	3,55	3,36
5 —	3,54 (?)[1]	3,33	3,25
10 —	3,77	3,18	3,06
30 —	3,38	2,35	2,09
60 —	2,80	1,99	»

Ces résultats sont représentés sur les courbes 7 :

1° Les trois courbes coupent sensiblement l'axe des ordonnées au point $n = 4$. Donc, au moment où



Courbe 7.

le précipité se forme, il faut admettre que ses dimensions sont suffisamment faibles vis-à-vis des longueurs d'onde pour que la loi qui exprime l'absorption soit celle de Lord Rayleigh ;

2° La valeur de n diminue à mesure que les grains grossissent.

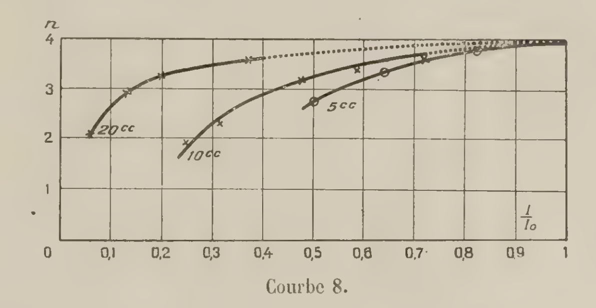
1. Les valeurs de l'intensité étant très faibles la moindre erreur d'observation peut conduire à des nombres inexacts.

On a représenté sur les courbes 8 la variation des valeurs obtenues pour n en fonction de l'intensité transmise. Les courbes, très régulières, passent sensiblement par le point :

$$\frac{I}{I_0} = 1, \qquad n = 4,$$

ce qui vérifie à nouveau que pour des grains de très faibles dimensions, l'absorption étant très faible, n est égal à 4.

D'ailleurs les courbes s'étagent. Pour une même valeur de $\frac{I}{I_0}$ n diminue avec la concentration. Il est facile de s'expliquer pourquoi à égalité d'intensité



Courbe 8.

transmise, les grains doivent être plus gros pour de faibles concentrations ; d'où une valeur de n plus faible.

II. — *Milieux troubles constitués par une suspension de résine.*

9. — Si l'on projette dans l'eau quelques gouttes d'une solution de résine dans l'alcool on obtient un précipité opalescent qui, à la longue, vire au blanc. Le milieu trouble évolue beaucoup plus lentement que celui obtenu avec le chlorure d'argent. Pour de très faibles concentrations il est sensiblement stationnaire.

On pouvait donc ici faire les mesures de polarisation immédiatement après celles d'intensité et sur la même cuve.

Voici les résultats obtenus en versant dans l'eau des quantités croissantes de solution de résine dans l'alcool.

1 *cc*

pas de changement appréciable avec le temps ;

$$\frac{I}{I_0} = 0{,}844 \qquad P = 0{,}954$$

---

2 *cc*

même remarque ;

$$\frac{I}{I_0} = 0{,}729 \qquad P = 0{,}912$$

3 *cc*

a)	$t=0$	$\frac{I}{I_0}=0{,}678$	$P=0{,}898$
b)	$t=0$	$\frac{I}{I_0}=0{,}671$	$P=0{,}883$
	$t=24^h$	«	$P=0{,}852$
			(évolution très lente)

4 *cc*

	$t=0{,}611$		$P=0{,}887$

5 *cc*

a)	$t=0$	$\frac{I}{I_0}=0{,}586$	$P=0{,}883$
	$t=1^h$	«	0,853
b)	$t=0$	$\frac{I}{I_0}=0{,}570$	
	$t=1^h$	0,422	$P=0{,}848$
c)	$t=0$	$\frac{I}{I_0}=0{,}609$	$P=0{,}860$
d)	$t=0$	$\frac{I}{I_0}=0{,}590$	
	30^m	0,470	
	60^m	0,394	$P=0{,}875$

10 *cc*

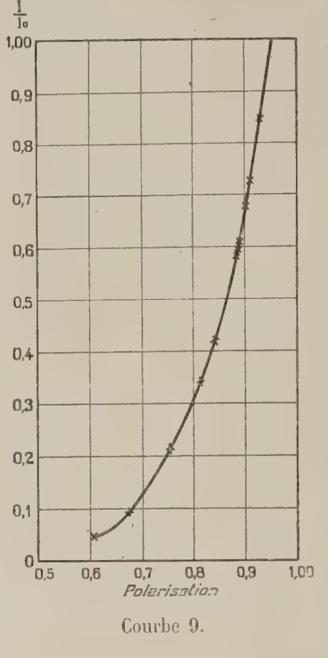
a)	$t=0$	$\frac{I}{I_0}=0{,}345$	$P=0{,}815$
b)	$t=1^m$	$\frac{I}{I_0}=0{,}325$	
	10^m	0,275	
	60^m	0,138	
	2^h	0,091	$P=0{,}679$
	5^h	»	0,580

15 *cc*

$t=1^m$	$\frac{I}{I_0}=0{,}197$	
3^m	0,166	
5^m	0,153	
10^m	0,131	
37^m	0,076	
60^m	0,053	$P=0{,}610$

Les résultats obtenus ont été représentés sur la courbe 9 qui, pour de faibles concentrations, se confond avec une droite.

L'allure générale de la courbe s'explique parfaitement : quand on introduit dans un volume d'eau déterminé une certaine quantité de solution alcoolique de résine, le précipité qui prend naissance renferme un nombre déterminé de particules ; parmi ces particules, certaines, de trop petites dimensions, tout en diminuant l'intensité transmise sont sans influence sur a polarisation ; d'autres, plus grosses, agissent à la fois sur la lumière transmise et la polarisation. Si la quantité de solution de résine utilisée augmente il est tout naturel que l'absorption exercée par le milieu trouble s'accroisse, en même temps que diminue la polarisation.



Courbe 9.

Conclusions.

10. — Pour un milieu trouble dont les particules en suspension grossissent la masse totale des grains étant constante ou croissante — modifications qui se produisent, *sans doute*, avec le temps, dans une suspension de chlorure d'argent correspondant à une concentration donnée — la quantité de lumière transmise et la polarisation varient dans le même sens ; entre elles existe une relation traduite par une courbe d'allure régulière.

Si le nombre des particules de grosseurs différentes augmente dans un même rapport — cas du précipité de mastic — la polarisation et l'intensité de la lumière transmise varient encore dans le même sens.

Mais pour des milieux de constitution quelconque il peut arriver qu'à égalité de polarisation on ait des absorptions différentes — cas de précipités de chlorure d'argent correspondant à diverses concentrations. — Un milieu trouble très riche en particules de faibles dimensions vis-à-vis les longueurs d'onde pourra diffuser une lumière très fortement polarisée tout en exerçant une absorption considérable sur les rayons lumineux qui le traversent. S'il est constitué, au contraire, par un petit nombre de grosses particules, la polarisation de lumière diffusée pourra être très faible alors que l'intensité lumineuse sera à peine affaiblie par transmission.

Les considérations précédentes précisent la nature des renseignements que pourra fournir l'étude de la polarisation d'un milieu trouble, par exemple l'atmosphère, sur l'absorption qu'il exerce, sur les radiations. Si les modifications qui surviennent dans le milieu trouble portent sur des particules ayant des dimensions notables vis-à-vis de la longueur d'onde, une augmentation du nombre de ces particules ou de leur grosseur produira une diminution parallèle de l'intensité transmise et de la polarisation. Si les modifications portent sur des particules de faibles dimensions vis-à-vis de la longueur d'onde la conclusion

précédente ne subsiste pas une augmentation du nombre ou de la grosseur des particules (supposées toujours petites vis-à-vis de λ) laisserait la polarisation inaltérée et augmenterait l'absorption (théorie de Lord Rayleigh).

De très nombreuses mesures faites sur l'atmosphère m'ont montré que le pouvoir absorbant varie toujours en sens inverse de la polarisation. *On peut donc, semble-t-il, légitimement conclure, que les modifications dont l'atmosphère est le siège et qui se traduisent par leur effet sur la polarisation et le pouvoir absorbant portent sur des particules dont les dimensions sont, au moins, de l'ordre des longueurs d'onde.*

[Manuscrit reçu le 12 mars 1914].

Recherches sur l'action du champ électrique sur les raies spectrales[1].

Par J. STARK

[Institut de Physique de l'École technique supérieure d'Aix-la-Chapelle.]

PREMIÈRE PARTIE.

Effet transversal.

Par J. Stark.

§ 1. — **Exposé du problème.** — Le problème de l'influence d'un champ électrique sur les raies spectrales a préoccupé de nombreux chercheurs depuis la découverte par Faraday de la rotation du plan de polarisation et surtout depuis la découverte du phénomène de Kerr et du phénomène de Zeeman. On a même annoncé plusieurs fois l'existence d'une action du champ sur la polarisation d'ondes lumineuses dont la source est située dans ce champ; mais ces affirmations n'ont pas résisté à un examen critique sérieux. M. Voigt[2] a approfondi le côté théorique du problème; il a, en partant de certaines hypothèses, obtenu des formules donnant la décomposition des raies spectrales par un champ électrique.

Dans mes recherches sur ce phénomène, je n'ai pas pris comme point de départ les essais d'autres expérimentateurs : j'ai suivi la voie qui m'avait déjà conduit à mes travaux sur les rayons canaux. Au cours d'un exposé d'ensemble de ces travaux[3] j'ai été amené à dire que le changement d'état électrique qu'éprouve un atome ionisé provoque une modification de ses fréquences optiques. C'est ce qui m'a incité à entreprendre une étude expérimentale sérieuse de l'action d'un champ électrique extérieur sur les fréquences optiques d'un atome. J'avais, il est vrai, imaginé depuis plusieurs années la méthode dont je me suis servi avec succès dans ces recherches; mais comme je devais y employer les rayons canaux comme source de lumière, j'ai ajourné les expériences projetées, jusqu'à ce que j'aie pu, pour toute une série d'éléments, séparer les raies mobiles des raies immobiles (ruhende et bewegte Linien). Ce n'est qu'après avoir terminé ces recherches, que j'ai entrepris une série d'expériences sur l'action du champ électrique sur les raies spectrales.

Le mémoire que voici a tout d'abord pour but de décrire la méthode que m'a permis de résoudre avec succès le problème posé; j'indiquerai ensuite, à titre d'exemple, quelques résultats provisoires de mes recherches. On ne peut naturellement pas se proposer, en pénétrant dans une région nouvelle, d'avancer pas à pas en faisant des mesures de précision, il faut au contraire s'orienter tout d'abord, puis, se plaçant en des positions bien choisies, examiner la nature et l'étendue de cette région. Si donc, dans ce qui va suivre, j'indique quelques résultats sur la nature et la grandeur de la décomposition des raies par un champ électrique, ces données ne seront que provisoires. Il faudra les rectifier et les compléter en employant une dispersion plus grande et un champ plus intense. J'ai l'intention de publier dans un prochain mémoire, en même temps que la reproduction de mes spectrogrammes, les résultats exacts et complets de mesures effectuées en grand avec des moyens perfectionnés.

§ 2. — **Production d'un champ électrique intense dans un gaz lumineux.** — Lorsqu'un gaz émet un spectre de lignes sériées, il est ionisé; car les porteurs de raies sériées sont, pour la plupart,

1. *C. R.* de l'Académie royale prussienne des Sciences. Séance du 20 Novembre 1913. Bien que des recherches ultérieures aient modifié en quelques points les résultats de ce premier mémoire, je le publie tel quel, en ne rectifiant que les données sur les directions de vibration des composantes électriques. J'y insiste, en effet, surtout sur le principe des méthodes employées.

2. W. Voigt. *Ann. der Phys.*, 4 (1901) 197.

3. J. Stark. *Ions atomiques des éléments chimiques et spectres de leurs rayons canaux.* Julius Springer, Berlin, 1913.

des atomes ou des molécules chargés positivement. Si l'on veut produire un champ électrique dans un pareil gaz, il faut compter avec le courant que provoquera ce champ.

Dans la colonne positive du courant de décharge, il existe à la fois un courant, un champ électrique et une émission de lumière. Mais l'intensité du champ électrique est relativement faible; si on l'augmente par accroissement de pression, on augmente également la conductibilité électrique spécifique; la température s'élève, il se produit un élargissement et l'étude de l'effet optique du champ électrique est tout au moins rendu très difficile.

Les choses se présentent d'une manière un peu plus favorable dans la première zone cathodique du courant de décharge. Il se produit là une émission de lumière due aux rayons cathodiques et surtout aux rayons canaux, qui, sur la cathode, ont subi une accélération; en même temps le champ est assez intense; mais il varie d'une façon fort difficile à connaître de la cathode à la gaine lumineuse négative, puisque la chute cathodique se produit dans l'espace situé entre la cathode et la gaine négative. Il est difficile d'augmenter sensiblement l'intensité de ce champ en abaissant la pression gazeuse, car la chute cathodique, plus forte il est vrai, se répartit le long d'un espace obscur plus grand. A pression constante on peut augmenter le champ en augmentant l'intensité du courant, mais on est bien vite arrêté par la résistance électrique des sources et la fragilité des tubes à décharge.

Il est néanmoins possible d'obtenir tout ensemble un champ électrique puissant, un courant de faible intensité et une émission lumineuse relativement considérable. Les rayons canaux d'un tube à décharge émettent de la lumière dans l'espace situé immédiatement en arrière de la cathode; dans cet espace on provoquera l'apparition d'un courant en établissant entre deux électrodes une grande différence de potentiel; la cathode du courant de décharge servira de première électrode, la seconde électrode sera une électrode auxiliaire indépendante du courant de décharge. On choisira la pression gazeuse et la distance de ces deux électrodes de manière que cette distance soit petite par rapport à la longueur de l'espace obscur cathodique. Dans ces conditions, il ne se produit pas spontanément de courant entre les deux électrodes; le courant provoqué par la grande différence de potentiel entre les électrodes dans le gaz ionisé par les rayons canaux, cesse dès que la production de rayons canaux s'arrête.

Voici comment j'ai appliqué ce principe dans mes expériences: Dans un tube cylindrique (fig. 1) se trouve une cathode circulaire percée de nombreux trous de 1 mm. et fixée en trois points par des chevilles. En arrière et vis-à-vis de cette cathode on dispose un disque plein; cette électrode auxiliaire est située soit à 2,6 mm., soit à 1,1 mm. de la cathode. Le courant de décharge entre l'anode A et la cathode K est produit à l'aide d'une puissante bobine d'induction (interrupteur rotatif, tube ventilateur). L'élecrode auxiliaire H et la cathode K sont réunies par l'intermédiaire d'une résistance à une source de courant continu, le pôle négatif en H, le pôle positif en K. La cathode du courant de décharge sert donc d'anode au courant « forcé ».

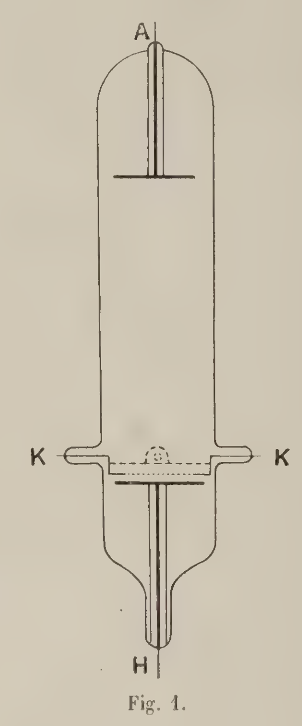


Fig. 1.

La pression gazeuse est assez faible pour que l'espace obscur ait une longueur de 5 à 10 cm. De cette façon, entre les électrodes H et K du « champ de tension » il ne peut pas se produire de courant de décharge. Le courant forcé s'arrêtait en effet dès que l'on interrompait la décharge entre A et K.

Grâce à cette disposition, les rayons canaux venant du champ de décharge subissent à leur entrée dans le champ de tension une accélération dans la direction même de leur mouvement. De même les ions positifs et les électrons négatifs qu'ils produisent par choc sont fortement accélérés par le champ de tension, ils se transforment en rayons canaux et en rayons cathodiques. Les rayons cathodiques passent à travers la cathode du champ de tension au champ de décharge, tandis que les nouveaux rayons canaux traversent le champ de tension jusqu'à la surface de la cathode auxiliaire H et contribuent avec les rayons canaux primaires à l'émission lumineuse. J'ai déjà analysé ailleurs en détail ces phénomènes[1].

Pour produire le champ constant, j'avais à ma disposition une dynamo de 4500 volts et une batterie d'accumulateurs de 5800 volts. Pour les premiers essais, j'avais mis ces deux sources en série aux bornes du champ; mais un accident ayant rendu la dynamo inutilisable, je ne me suis plus servi ensuite que de la batterie d'accumulateurs.

Il faut remarquer que pour que la différence de potentiel entre les électrodes reste constante, il est nécessaire qu'un courant traverse le champ de tension. Dans les conditions où j'ai opéré, ce courant variait de 1 à 4 milliampères. On ne peut donc même pas se servir pour établir cette différence de potentiel

1. J. Stark. *Phys. Zeitschr.*, **11** (1910) 171.

d'une machine à influence à vingt plateaux : son débit serait trop faible. Il ne peut pas être question non plus d'employer une seconde bobine d'induction dont le circuit secondaire était différent de celui de la première bobine. Car, bien que le même courant primaire me servît à exciter les deux bobines, je n'obtenais pas les mêmes résultats qu'avec la batterie d'accumulateurs. Cela s'explique par ce fait que le courant de décharge de la première bobine n'était pas en concordance de phase avec le courant entretenu par la seconde dans le champ de tension.

§ 3. — **Méthode employée** (*suite*). — Dans le dispositif que j'ai employé, la lumière émise par les rayons canaux est soumise à l'action d'un champ électrique. Une partie du rayonnement est provoqué par le choc des rayons canaux contre les atomes immobiles; les raies correspondantes (raies immobiles) occupent la même position dans le spectre, quel que soit l'angle de la direction d'observation avec la direction des rayons canaux. Le reste du rayonnement est émis par les rayons canaux eux-mêmes (intensité mobile) ; les raies correspondantes se déplacent dans le spectre, conformément au principe de Doppler, quand on les observe parallèlement à la vitesse des rayons canaux. Pour rendre les observations indépendantes de cet effet Doppler, j'ai observé perpendiculairement à la direction des rayons canaux et par conséquent aux lignes de force du champ. Les intensités mobile et immobile donnaient alors les mêmes raies fines et non déplacées, et l'effet du champ électrique était un effet transversal par rapport à sa direction.

Je rappellerai à ce propos que dans l'hydrogène pur, les rayons canaux produisent surtout une « intensité mobile », que dans l'hélium pur au contraire (je me suis servi de cette particularité) les raies immobiles ont une très grande intensité par rapport aux raies mobiles. Mes observations se rapportent donc, dans le cas de l'hydrogène, à l'intensité mobile des rayons canaux eux-mêmes, dans le cas de l'hélium aux raies immobiles des atomes heurtés par les rayons canaux. J'ai, dans les deux cas, observé une décomposition électrique des raies sériées. C'est donc que le mouvement des particules émettantes n'est pas une condition nécessaire de la production de ce phénomène.

Pour prendre les premières épreuves j'avais placé la fente tout contre le tube à rayons canaux, l'axe du collimateur perpendiculaire à la direction du champ en son milieu.

Mais lorsque j'ai voulu déterminer les directions de vibrations des composantes d'une raie produites par le champ, j'ai modifié le dispositif de la manière suivante : j'ai éloigné le spectrographe du tube à rayons canaux ; j'ai projeté au moyen d'un objectif Zeiss-tessar (1 : 3,5, foyer 5 cm) le champ lumineux sur la fente de ce spectrographe. En avant de cet objectif se trouvait une lame de calcite parallèle à l'axe orientée de manière que les deux images qu'elle donnait fussent placées verticalement l'une au-dessus de l'autre.

Je me suis servi pour les épreuves photographiques du spectrographe très lumineux que j'ai fait construire pour mes expériences sur les rayons canaux. Le temps de pose variait de 25 minutes à 8 heures. Pendant toute la durée de la pose, un électromètre permettait de contrôler la constance du champ dans le champ de tension ; lorsque, par suite du vide spontané, le voltage s'était élevé de 100 volts, on le ramenait à sa valeur primitive en introduisant avec précaution du gaz dans le tube. Pour la préparation et la manipulation des gaz, j'ai employé les mêmes méthodes que dans mes recherches sur les rayons canaux.

§ 4. — **Cas des raies H_β et H_γ de l'hydrogène.** — J'ai tout d'abord fait de simples observations visuelles sur l'influence du champ sur la raie H_β. En l'absence du champ cette raie était fine mais peu intense; on voyait nettement, après l'établissement du champ, un élargissement de la raie : elle redevenait fine, dès que l'on interrompait le courant.

Je ne décrirai pas les spectrogrammes obtenus sans la lame de spath; je me contente de donner les résultats obtenus au moyen de cette lame.

Les raies H_β (Dispersion 1 : 23,3 mm : Å) et H (Dispersion 1 : 11,9 mm : Å) sont décomposées par effet transversal en 5 composantes. Le vecteur électrique des trois raies médianes est perpendiculaire, celui des deux raies extrêmes parallèle au champ électrique. La composante moyenne du triplet vibrant parallèlement au champ coïncide presque[1] avec la raie non décomposée. Les figures 2 et 3 donnent une idée de la nature et de la grandeur de la décomposition pour un champ de 13 000 volt : cm. L'intensité des composantes est en gros proportionnelle à l'épaisseur des traits correspondants. Un écart entre elles de 1 mm représente une différence de longueur d'onde de 0,25 unités Amströng. Les composantes extérieures de la figure 3 sont distantes de 5,2 Å ; la différence de longueur d'onde des deux raies D est, on s'en souvient, de 6 Å.

§ 5. — **Cas du spectre de l'hélium.** — L'hélium présente, tant à l'état d' « hélium » qu'à l'état de « parhélium », une série principale et deux séries secondaires. Comme je l'ai montré en collaboration

1. Elle paraît légèrement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la raie primitive. La décomposition des raies H_α et H_β n'est donc pas absolument symétrique. Il est d'ailleurs à remarquer que dans le triplet parallèle au champ aussi bien que dans le doublet normal au champ, les composantes les plus intenses correspondent aux plus grandes longueurs d'onde.

avec A. Fischer et H. Kirschbaum[1], le groupe de séries de l'hélium est dû à l'ion atomique d'hélium monovalent, le groupe du parhélium à l'ion d'hélium bivalent. J'ai pu étudier dans le champ électrique au moins une raie de chacune de ces six séries.

La raie 3889 de la série principale nette monovalente de l'hélium n'est pas pour un champ de 13000 volt : cm décomposée en composantes dont l'intensité soit du même ordre. Comme elle était peu intense, il est possible que des composantes latérales faibles se soient trouvées invisibles. L'étude de cette raie a donc besoin d'être reprise.

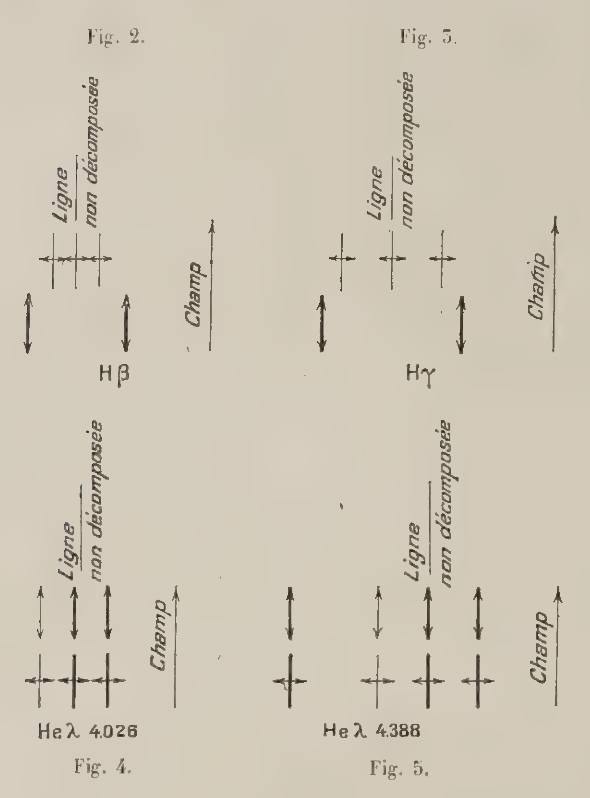


Fig. 4. Fig. 5.

Les raies 4472 et 4026 de la série secondaire diffuse (première série secondaire) monovalente de l'hélium sont décomposées en trois composantes vibrant parallèlement et trois composantes vibrant perpendiculairement au champ. La figure 4 indique la nature et la grandeur de la décomposition de la raie 4026. La dispersion était, pour cette raie de $\frac{1}{6,2}$ *mm* : A, pour l'autre de 1 : 14,2 *mm* : Å. Les deux composantes intenses de droite de la raie 4472 confondues pour un champ de 13 000 volt : cm se sont séparées sous l'influence d'un champ de 31000 volt : cm.

La raie 4713 (Dispersion 1 : 19. *mm* : A) de la deuxième série secondaire de l'hélium ne présente pas sur mon spectrogramme de dédoublement appréciable. Il en est de même pour la raie très faible 4121 de cette série. Peut-être obtiendrait-on un résultat positif avec une dispersion, une intensité lumineuse et un champ plus considérables.

La raie 5016 de la série principale divalente du « parhélium » n'est pas décomposée sur mes spectrogrammes pour un champ de 13 000 volt : cm. Pour 31 000 volt : cm, l'image donnée par la lame de spath qui vibre parallèlement au champ (dispersion : 1 26 mm Å) a paru légèrement déplacée vers les petites longueurs d'onde, tandis que l'image vibrant normalement au champ n'avait pas bougé. Il faudra reprendre l'étude de la décomposition de cette raie avec un champ plus intense et une dispersion plus considérable.

Les raies 4922 et 4388 de la série secondaire diffuse bivalente sont déjà décomposées en composantes relativement éloignées par un champ de 13 000 unités. La décomposition de la raie 4388 (dispersion 1 : 12,7 *mm* : Å) est représentée par la figure 5. Il est possible qu'avec une dispersion plus grande on puisse encore décomposer certaines de ces composantes. La raie 4922 apparaît sur le spectrogramme comme un doublet formé d'une composante intense et d'une composante faible, c'est-à-dire que par suite de la petite dispersion, les trois composantes de droite de la figure 5 sont confondues en une seule raie. La raie 4144 de la même série est également décomposée; en effet, elle est, en l'absence de champ, aussi intense que la raie 4121, elle disparaît complètement sur les spectrogrammes pris quand le champ est excité; il est clair que ses composantes trop faibles sont devenues invisibles.

La raie 4438 de la deuxième série secondaire divalente ne paraît pas décomposée sur mon spectrogramme.

On voit que pour toutes les raies de l'hélium étudiées et qui sont décomposées par le champ, les composantes parallèles au champ ont la même position dans le spectre que les composantes normales correspondantes. Il est probable qu'une dispersion plus grande et un champ plus fort permettraient de séparer les composantes parallèles des composantes normales et d'en décomposer quelques-unes.

§ 6. — Influence de l'intensité du champ. — Je n'ose pas encore donner une réponse définitive à la question de la variation du nouvel effet avec l'intensité du champ. Les résultats qui vont suivre ne doivent être considérés que comme vraisemblables et provisoires.

Comme je l'ai expliqué plus haut, le champ électrique provoque l'apparition d'un courant dans le gaz incandescent. Or, le courant de décharge lumineuse n'est pas constant; il est produit par la bobine d'induction pendant le temps très court d'ouverture du circuit primaire; donc le courant n'existe dans le

[1] J. Stark, A. Fischer et H. Kirschbaum. *Ann. d. Phys.*, **40** (1913) 507.

champ de tension que pendant que le tube est lumineux. Pendant ce temps, la différence de potentiel aux extrémités du champ est plus faible qu'à l'état d'équilibre en l'absence de courant. Un ampèremètre placé dans le circuit du courant forcé ou un électromètre relié aux électrodes présentent, il est vrai, une déviation constante; mais en réalité, l'intensité et la différence de potentiel oscillent rapidement, l'une de la valeur *o* à une valeur maximum, l'autre de la valeur correspondant à l'équilibre, à sa valeur au moment de l'émission de lumière. La différence de potentiel indiquée par l'électromètre est donc un peu plus forte que la différence de potentiel au moment de l'incandescence, et cela d'autant plus, il est facile de le voir, que la résistance du circuit est plus grande. Dans mes expériences, l'intensité moyenne du courant forcé était, il est vrai, très faible; mais sa valeur instantanée pouvait être suffisante pour déterminer, à cause des résistances ohmiques du circuit une chute de potentiel appréciable. On peut d'ailleurs le déduire de ce fait que l'électromètre indiquait une plus grande différence de potentiel au repos (3700-3800 volts) qu'en régime stationnaire (3450-3600 volts).

Les valeurs de l'intensité du champ électrique que j'ai indiquées plus haut, ont été calculées à partir de la différence de potentiel de régime et de la longueur du champ de tension; elles sont un peu trop fortes. Pour pouvoir mesurer exactement l'intensité de ce champ, il faudra se servir d'une source à courant constant pour provoquer la décharge donnant naissance aux rayons canaux qui, eux-mêmes, produisent la luminescence dans le champ de tension. Dès que je serai en possession d'autres batteries à haute tension et d'autres dynamos, je rectifierai les données relatives aux décompositions des raies.

A la réflexion, le lecteur se demandera peut-être si le champ est bien homogène entre la cathode auxiliaire H et la cathode de décharge (fig. 1). L'intensité du champ est-elle constante tout le long du champ de tension et en particulier au voisinage des électrodes? Les lignes de force électriques ne se recourbent-elles pas au voisinage des trous de la cathode de décharge? Il est bien certain que cela se produit au repos quand le gaz compris entre les électrodes est un diélectrique.

Mais lorsque le gaz se trouve ionisé par les rayons canaux, il devient conducteur dans le champ de tension et dans les orifices de la cathode. Le champ électrique est-il alors uniforme entre les électrodes H et K? L'expérience seule peut nous l'apprendre. L'action de ce champ sur les raies spectrales peut nous donner quelques indications. Si, en effet, ce champ n'est pas uniforme, les composantes des raies doivent être très larges ou très inclinées dans la direction de la raie non décomposée. Mais si ces composantes sont relativement nettes et parallèles à la raie primitive, on peut conclure que le champ est uniforme; c'est ce qui s'est produit sur toutes mes épreuves, que la distance des deux électrodes H et K fût 1,1 ou 2,6 mm.

Après cette discussion, je donnerai simplement mes résultats. J'ai résumé dans la table qui suit les expériences relatives à la raie Hβ de l'hydrogène et à la raie 6672 de l'hélium.

Il semble d'après cette table que la décomposition électrique d'une raie spectrale (écart des composantes) mesurée en longueurs d'onde soit, en première approximation, proportionnelle à l'intensité du champ.

Tableau I.

Source	Différence de potentiel aux électrodes (en volts)	Distance des électrodes en mm.	Intensité du champ en volt : cm.	Décomposition en Å	Décomposition / Intensité du champ	Observations
Batterie.	3 300	2,6	13 000	3,6	$2,7 \times 10^{-4}$	Hβ λ = 4816 Å (Distances entre les composantes extrêmes.)
Batterie et dynamo . .	7 600	2,6	29 000	7,0	2,4	
Batterie.	3 450	1,1	31 000	8,5	2,7	
Batterie.	3 500	2,6	13 000	2,1	1,6	He λ = 4472 Å (Distances entre les troisièmes composantes et le milieu entre la première et la seconde).
Batterie et dynamo. .	7 600	2,6	29 000	3,3	1,2	
Batterie.	3 450	1,1	31 000	3,4	1,1	

§ 7. — **Influence de la longueur d'onde et de la sériation des raies.** — D'après les résultats obtenus jusqu'ici, on peut, sinon affirmer définitivement, du moins déclarer très vraisemblable que l'action du champ électrique sur les raies d'une même série est analogue en ce qui concerne le nombre, la direction de vibrations et le rapport des intensités des composantes formées.

C'est le cas de Hβ et Hγ de la série secondaire diffuse de l'hydrogène, et des raies 4472 et 4026 de la série secondaire diffuse de l'ion d'hélium monovalent. Si l'une des raies d'une série ne présente pas de décomposition appréciable dans des conditions données, il en est de même des autres (H*e* 4713 et 4121). Les différentes séries correspondant au même atome sont en général décomposées d'une manière différente comme le montre l'exemple de l'hélium.

Si donc l'on veut étudier la variation du nouvel effet avec la longueur d'onde, il faut comparer les différentes raies d'une même série. Les résultats suivants se rapportent à une intensité de 13 000 volts cm[1].

La distance des composantes extrêmes de la raie Hβ (4861) est de 3,6 Å, celle des composantes de Hγ (4341) de 5,2 Å : l'intensité de l'effet augmente quand la longueur d'onde diminue. Il en est de même pour les composantes médianes de ces deux raies dont les distances sont de 1,77 Å pour Hβ et de 3,77 Å pour Hγ.

L'écart entre la composante la plus faible de la raie 4472 de l'hélium et le milieu des deux composantes les plus fortes est de 2,1 Å ; pour la raie 4026 cet écart est encore de 2,1 Å. La variation de l'effet avec la longueur d'onde est, dans ce cas, sinon nulle, du moins extrêmement faible.

Pour la raie 4388 de l'hélium, la deuxième composante (comptée des grandes vers les petites longueurs d'onde) est éloignée de 5,3 Å de la quatrième ; pour la raie 4922 cette distance n'est plus que de 2,4 Å. Ici, l'effet augmente de nouveau beaucoup quand la longueur d'onde diminue.

Le lecteur a certainement déjà remarqué que, dans cet exposé, les mots « série diffuse » et « décomposition » vont toujours de pair. Il semble, en effet, que l'on puisse énoncer la règle générale suivante : Les raies appartenant à des séries diffuses sont fortement décomposées par le champ électrique ; les raies des séries principales ou secondaires nettes ne sont pas décomposées ou le sont très peu dans les conditions de mes expériences. J'emploie les mots de série diffuse et de série nette, dans le sens indiqué par Rydberg : lorsqu'on augmente la pression du gaz, les raies des séries diffuses subissent un élargissement considérable, tandis que celles des séries nettes sont à peine modifiées.

Il semble d'après ce qui précède qu'il y ait une relation entre l'effet d'un champ électrique et l'action d'une élévation de pression. Voici plusieurs années[1] que j'ai émis l'opinion que l'élargissement des raies par augmentation de pression est dû à l'action sur l'atome rayonnant des champs électriques des atomes voisins.

§ 8. — **Nouveaux problèmes à résoudre.** — La découverte du nouvel effet pose un certain nombre de problèmes nouveaux et importants, soit théoriques, soit expérimentaux.

Il sera tout d'abord nécessaire de vérifier, de rectifier et de compléter les données précédentes. Il faudra ensuite soumettre au champ électrique un grand nombre de raies spectrales et étudier l'effet transversal avec une intensité et une dispersion convenables. J'indiquerai ailleurs une méthode permettant d'amener un élément quelconque à émettre de la lumière dans les rayons canaux.

Un autre problème important est celui de l'effet longitudinal du champ électrique. Il paraît facile de prévoir à partir de l'effet transversal la décomposition et la polarisation longitudinales. Que les composantes n'y soient pas polarisées ou qu'elles soient contre toute attente polarisées circulairement par certaines raies, leur étude projettera une vive lumière sur la nature du champ électrique par rapport à celle du champ magnétique. Il est vrai que l'étude de l'effet longitudinal offre de grandes difficultés. Tout d'abord l'effet Döppler des rayons canaux a une influence perturbatrice ; ensuite la lumière passant à travers les trous de la cathode vient se superposer à la lumière émise dans le champ de tension et gêner l'observation. Nous avons pourtant, M. Wendt et moi, projeté des expériences sur l'effet longitudinal et nous espérons pouvoir surmonter toutes ces difficultés.

Lorsque l'on connaîtra bien l'action d'un champ électrique intense sur les raies spectrales, on parviendra, en employant une dispersion suffisante, à mettre en évidence l'effet du champ plus faible qui règne dans la première gaine cathodique ou dans la colonne positive du courant de décharge ou de l'arc. On parviendra en augmentant l'intensité du champ dans ces régions à dédoubler certaines raies particulièrement sensibles.

Il pourrait même se faire que l'action du champ électrique sur certaines raies particulièrement sensibles ait déjà joué un rôle dans telle ou telle recherche sur le phénomène de Zeeman où l'on prenait comme source de lumière la colonne positive du courant de décharge ou de l'arc. Si en effet la colonne positive est normale à la direction du champ magnétique, sa section est fortement diminuée par l'action de ce champ et, par conséquent, le champ électrique augmente considérablement. Il n'atteint évidemment pas encore les valeurs considérables qu'il atteignait dans mes expériences ; mais la mesure de l'effet Zeeman exige une grande dispersion ; avec cette dispersion, l'accroissement du champ électrique provoqué par le champ magnétique peut suffire à décomposer les composantes du phénomène de Zeeman ou à les déplacer d'une manière dissymétrique ; cela ne doit pas se produire pour toutes les raies, mais seulement pour les raies particulièrement sensibles (raies diffuses). Si les diffé-

1. J. Stark, *Ann. d. Phys.*, **21** (1906) 422.

rentes composantes de l'effet Zeeman sont influencées d'une manière différente par le champ électrique, il peut se produire dans un champ magnétique puissant des variations curieuses du rapport des intensités de ces composantes. Ces actions n'interviendraient-elles pas dans l'influence mutuelle des composantes de Zeeman d'une raie dans un champ magnétique intense, phénomène d'abord observé par Wendt[1], puis étudié d'une façon détaillée par d'autres auteurs? Il est fort possible qu'il en soit ainsi. Il paraît donc nécessaire de voir si le nouveau phénomène ne gêne pas dans certains cas l'étude du phénomène de Zeeman.

On sera amené ensuite à rechercher si le champ électrique alternatif d'un faisceau de rayons lumineux intenses n'élargit pas les raies spectrales émises par un gaz qu'il traverse. On doit s'attendre à ce que ce phénomène se produise, à condition d'admettre que la période propre de la déformation de l'atome, c'est-à-dire le temps nécessaire au champ électrique pour produire cette déformation, est petite par rapport à la période de vibration du faisceau lumineux. Si ce phénomène ne présente pas d'inertie, la grandeur de l'élargissement des raies permettra dans certaines conditions de se rendre compte si, dans certaines régions du faisceau lumineux, il y a concentration d'énergie, c'est-à-dire si la densité d'énergie y est plus grande que la densité moyenne.

Comme M. Rubens me l'a fait si justement remarquer, il se peut que dans certaines régions de l'atmosphère solaire, le nouvel effet agissant sur les raies qu'elles émettent, ait pu produire un phénomène analogue au phénomène de Zeeman. Ne peut-on pas, en effet, admettre tout aussi bien que l'existence à la surface solaire d'un champ magnétique de 3000 gauss, l'existence d'un champ de 300 à 3000 volts par cm? Un champ de 3000 volts : cm sépare d'ailleurs les composantes de $H\gamma$ à une distance de 1,2 Å, tandis que l'écart des composantes extrêmes du triplet normal de Zeeman n'est que de $0^{A},05$ pour un champ de 3000 gauss et une longueur d'onde de 4000 Å.

La décomposition électrique des raies spectrales pose aussi un nouveau problème à la théorie. Il faudra imaginer d'après les indications expérimentales un certain nombre d'hypothèses, et s'appuyant sur ces hypothèses, trouver une expression analytique du nouveau phénomène qui soit qualitativement exacte et quantitativement sinon exacte du moins très approchée.

Il est naturel de comparer le nouveau phénomène au phénomène de Zeeman. La seule ressemblance entre ces deux phénomènes est que le champ magnétique comme le champ électrique décompose les raies en composantes. Mais dans leurs détails les phénomènes sont tout différents. Les décompositions électriques ont des ordres de grandeur différents pour les différentes séries, la décomposition magnétique est du même ordre pour toutes les séries. Dans une série, la distance des composantes de Zeeman d'une raie est proportionnelle au carré de sa longueur d'onde; dans le champ électrique, tout au moins pour de nombreuses raies, la distance des composantes augmente quand la longueur d'onde diminue. Les séries correspondantes de différents éléments chimiques présentent souvent avec certaines restrictions le même effet Zeeman : ainsi les raies sériées de l'hélium sont décomposées en triplets normaux comme celles de l'hydrogène par un champ magnétique transversal. Dans le nouveau phénomène, au contraire, les raies de deux éléments se comportent d'une manière toute différente.

L'effet du champ électrique sur les raies spectrales n'est-il pas caractéristique de la structure de l'atome de l'élément chimique et ne permet-il pas de distinguer les structures différentes de ces différents éléments? Ne pourra-t-on pas étudier au point de vue de la dynamique optique les modifications intérieures que subit l'atome sous l'influence d'un champ électrique extérieur, rapprocher les résultats obtenus des études de dynamique optique dans le champ magnétique, et en introduisant les lois des séries de Rydberg, arriver à construire l'arrangement et les mouvements relatifs des différentes parties de l'atome? Un espoir aussi ambitieux ne pourra être réalisé que dans un avenir fort éloigné; mais dès maintenant une étude approfondie de l'effet du champ électrique sur les raies spectres nous fera sans aucun doute faire un grand pas en avant vers la découverte de la dynamique de l'atome.

En terminant ce mémoire, je voudrais remercier mon assistant M. Kirschbaum pour le concours qu'il m'a prêté au cours de ces recherches. Sans son habileté et sa patience inlassable pendant les poses photographiques interminables, il m'eût été impossible de mener à bien ces recherches en un temps relativement aussi court.

DEUXIÈME PARTIE.

Effet longitudinal.

Par J. Stark et G. Wendt.

§ 1. — **Exposé du problème.** — L'un d'entre nous a, dans une première publication, décrit l'effet transversal du champ électrique sur les raies de série de l'hydrogène et de l'hélium. En se basant sur les résultats de cette étude, on peut prévoir ce qui doit se passer pour l'effet longitudinal. Lorsqu'une raie est décomposée par le champ électrique, seules les

1. G. Wendt. *Ann. d. Phys.*, **37** (1912) 535 et **40** (1913) 607.

composantes oscillant normalement aux lignes de force apparaissent dans l'effet longitudinal, elles ne sont pas polarisées.

Bien que ces prévisions fussent assez sûres, il était nécessaire de les vérifier expérimentalement. Car il n'était pas impossible que, dans quelques cas, certaines composantes ne fussent dans l'effet longitudinal polarisées circulairement. Il est probable en effet qu'un atome d'une raie sériée est soumis en tant que doublet à une force orientante de la part du champ électrique, son axe tend à se placer parallèlement à ce champ, si donc l'électron qui émet la raie ne peut, par suite de la structure de l'atome, tourner que dans un sens autour de cet axe, la raie émise dans la direction de l'axe doit être, au moins en partie, polarisée circulairement.

Nos expériences ont montré que les composantes des raies sériées de l'hydrogène et de l'hélium ne sont pas polarisées dans l'effet longitudinal. D'après ce qui précède, on peut en conclure que les électrons, centres des raies, peuvent, pour ces éléments, tourner dans les deux sens autour d'un axe parallèle au champ. L'effet longitudinal du champ électrique sur les raies de séries est donc très différent de l'effet Zeeman : pour celui-ci en effet, les composantes d'une raie dédoublée ont des vibrations circulaires droite et gauche, dans celui-là elles ne sont pas polarisées. Il faut remarquer que l'absence de polarisation dans l'effet électrique longitudinal est en accord avec la théorie de M. Voigt [1] sur la décomposition des raies spectrales par le champ électrique.

L'étude expérimentale de l'effet longitudinal du champ électrique sur les raies de série, a de l'importance pour la recherche du nouvel effet dans certaines régions solaires. Il semble en effet que là-bas comme dans l'atmosphère terrestre, les lignes de forces électriques aient en majorité une direction radiale. Si c'est bien le cas, un observateur qui regarde le milieu du disque solaire dans un champ radial voit l'effet longitudinal, et s'il observe le bord du disque solaire dans un champ radial, il voit l'effet transversal.

§ 2. — **Méthode employée.** — Dans sa publication précédente, l'un de nous a indiqué une méthode pour produire un champ électrique puissant dans un gaz lumineux. En voici le principe : on provoque au moyen des rayons canaux l'incandescence du gaz et l'on fait agir sur ce gaz lumineux en dehors du trajet de la décharge le champ électrique d'un courant forcé. Pour observer l'effet transversal, on a orienté l'axe du faisceau des rayons canaux selon la direction du champ, la direction d'observation étant normale au champ et aux rayons canaux. Mais cette méthode eut été pour l'observation de l'effet longitudinal d'une application très difficile : en effet, d'une part la lumière provenant du champ électrique n'eut pas été seule à se propager dans la direction d'observation, il serait venu s'y superposer le rayonnement intense provenant de l'espace antérieur à la cathode (première gaine cathodique), dont les trous l'auraient laissé passer. D'autre part, l'effet Doppler des particules des rayons canaux serait venu gêner l'observation de l'effet électrique.

Pour écarter ces difficultés, nous avons employé pour l'étude de l'effet longitudinal un dispositif différent basé sur le même principe. Le champ électrique est normal à l'axe du faisceau de rayons canaux et l'on observe dans l'axe du champ, parallèlement à la face postérieure de la cathode de décharge et à travers des trous pratiqués dans l'anode du champ de tension. Voici les détails de notre dispositif : la figure (6)

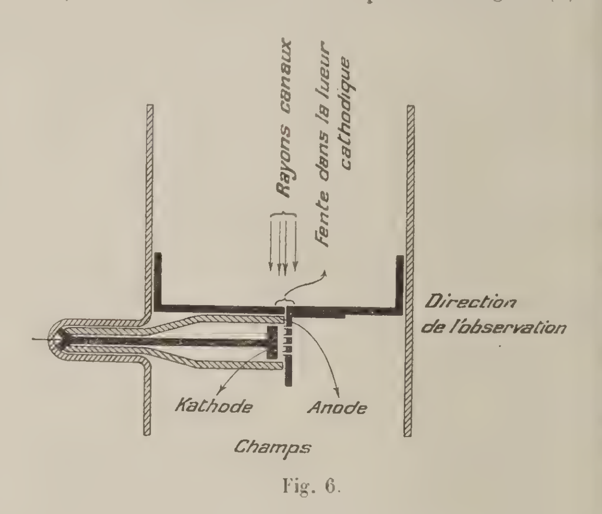


Fig. 6.

donne la coupe de la cathode et du champ de tension. Au milieu de la cathode de décharge on a pratiqué une fente de 3 mm. de long sur 1,5 mm. de large, à travers laquelle un faisceau de rayons canaux de même section devait pénétrer dans le champ derrière la cathode. L'anode d'aluminium du champ de tension est fixée à la face postérieure de la cathode, de manière que les rayons canaux se propagent en la frôlant. La cathode du champ de tension est un disque d'aluminium de 8 mm. de diamètre placé parallèlement à l'anode à 1,5 mm. de distance de façon que le faisceau longe exactement sa surface. Au-dessus du disque d'aluminium on a placé un tube de verre rodé par devant de manière que son bord antérieur vienne toucher l'anode. On a pratiqué dans ce tube de verre, sous la fente de la cathode de décharge, une ouverture de 3 mm. sur 1,5 mm. de manière que le faisceau de rayons canaux entre librement dans le champ de tension. Il faut faire très attention à ce que le tube de verre ne touche ni le disque d'aluminium situé en dessous ni la cathode placée au-dessus, mais en soit toujours séparé par un intervalle de 0,5 à 0,7 mm.

1. W. Voigt. *Ann. d. Phys.*, 4 (1901) 197.

On a pratiqué dans l'anode du champ de potentiel trois rangées très voisines de trous de 1 mm. C'est à travers ces trous et par conséquent dans l'axe du champ et normalement au faisceau de rayons canaux que l'on observe l'effet longitudinal.

On pourrait, au premier abord, être tenté de nous faire une objection. Les rayons primaires positifs subissent, en entrant dans le champ de tension normalement à son axe, une accélération dans la direction de la cathode et acquièrent une certaine vitesse parallèle à la direction d'observation; il en est de même des ions atomiques créés par le choc des rayons primaires dans le champ du potentiel qui vont se diriger vers le cathode. Par suite de ce mouvement des rayons tant primaires que secondaires, il se produit un effet Doppler qui peut gêner l'observation de l'effet longitudinal.

Cette objection est juste en principe; mais d'un point de vue quantitatif et grâce au choix que nous avons fait des conditions expérimentales, l'effet Doppler ne peut pas produire de perturbation sensible. La vitesse acquise dans la direction d'observation par un ion portant une seule charge est en effet $v = \frac{e}{m} \mathrm{E}t$ ou $\frac{e}{m}$ représente la charge spécifique de l'ion, E l'intensité du champ, t la durée de l'impulsion. Si donc, l'on choisit le chemin l parcouru par les rayons primaires dans le champ jusqu'à la ligne de visée assez petit, en faisant passer cette ligne très près du point d'entrée des rayons primaires et si, d'autre part, on donne à ces rayons une très grande vitesse, v_0 (6000-10000 volts de chute cathodique), $t = \frac{l}{v_0}$ et par conséquent v seront petits. D'ailleurs, $t = \frac{l}{v_0}$ est la limite supérieure de la durée de l'accélération, pour le cas où la charge du rayon primaire reste inaltérée pendant le trajet l. En réalité, la plupart des rayons primaires, pour une pression où il y a encore émission lumineuse, ne sont chargés positivement que pendant une certaine fraction du temps t de leur trajet l à travers le gaz; c'est ce qu'ont montré différents auteurs et en particulier M. Wien. Ceci amène encore, pour la plupart des rayons primaires, une diminution de la vitesse v dans l'axe de visée. Ainsi, les rayons primaires et surtout les rayons secondaires qui, eux, restent dans le champ de vision, n'acquièrent une vitesse gênante qu'au voisinage immédiat de la cathode, et l'émission lumineuse de cette couche relativement mince qui pourrait amener des perturbations est très faible par rapport à l'émission du reste du champ.

Le succès de nos recherches prouve bien que les considérations qui précèdent s'appliquent dans les conditions de nos expériences. On ne peut pas découvrir une seule fois sur nos spectrogrammes l'existence d'un effet Doppler gênant, et pourtant, les raies de l'hydrogène sont particulièrement sensibles à cet effet.

D'après ce que nous venons de dire, il est clair que c'est l'anode du champ de tension et non la cathode qu'il faut percer de trous pour l'observation. De cette manière, les rayons canaux secondaires ne passent pas à travers les trous dans l'espace sans champ jusqu'à la paroi de verre; seuls y passent les rayons cathodiques produits dans le champ de tension Ceux-ci, à cause de leur faible absorption, ne produisent qu'une faible émission de lumière, et d'ailleurs, notre dispositif optique nous permet de la distinguer sur les spectrogrammes de la lumière émise dans le champ de tension

En effet, on projetait le champ de tension sur la fente du spectrographe comme pour l'étude de l'effet transversal. Comme le champ de tension est peu profond, les trous de l'anode apparaissaient nettement sur l'image produite sur la fente du spectrographe. Aussi, les images des fentes sur les raies données par le champ de tension n'étaient pas continues, mais divisées selon leur longueur en petits traits séparés par des espaces non impressionnés, la longueur de ces traits étant égale au diamètre de l'image sur la fente d'un trou de l'anode. Au contraire, les raies provenant de l'émission des rayons cathodiques entre l'anode et la paroi du tube n'étaient pas interrompues par des parties obscures, mais se dessinaient sur toute leur longueur. C'était le cas, par exemple, pour la raie 5016 de l'hélium.

On interposait encore devant l'objectif une lame de spath (Wollaston), et l'on avait sur la fente deux images situées l'une au-dessus de l'autre et vibrant, l'une horizontalement, l'autre verticalement. Si les composantes des raies de série émises dans le champ de tension étaient polarisées les unes horizontalement, les autres verticalement, les unes manquaient sur l'image supérieure, les autres sur l'image inférieure. Si, au contraire, toutes les raies supérieures se prolongeaient exactement sur l'image inférieure, c'est que les composantes n'étaient pas polarisées ou étaient polarisées circulairement. Pour décider entre ces deux possibilités, nous avons placé avant la lame de calcite une lame de mica quart d'onde pour le bleu, de manière que le plan de ses axes soit incliné à 45° au-dessous de l'horizon, c'est-à-dire qu'elle transforme les vibrations verticales ou horizontales en vibrations circulaires droites ou gauches. Si toutes les raies des deux images étaient situées dans le prolongement les unes des autres, et avaient la même intensité, il fallait en conclure qu'elles n'étaient pas polarisées.

Le dispositif précédent a un défaut auquel il serait d'ailleurs facile de remédier. Lorsque l'on observe selon l'axe du champ, l'épaisseur de la couche lumineuse est petite (1,5 mm) et l'intensité lumineuse est

si faible que même avec notre spectrographe très clair il a fallu poser jusque 3 et même 8 heures.

On peut remarquer en passant que le dispositif décrit pour l'observation de l'effet longitudinal pourrait, avec quelques modifications, être employé pour l'effet transversal. Il suffirait d'observer normalement à l'axe du champ et aux rayons canaux.

§ 3. **Effet longitudinal dans le spectre de l'hydrogène.** — On a vu dans le premier mémoire que la raie Hγ est, pour l'observation transversale, décomposée en un quintet [1] dont les trois composantes intérieures vibrent perpendiculairement, les deux composantes extrêmes parallèlement au champ. Dans l'effet longitudinal Hβ et Hγ donnent trois composantes non polarisées, de même position spectrale que les trois composantes intérieures précédentes. La figure 7 donne l'aspect de la décomposition de Hγ et des polarisations des composantes pour un champ de 13000 volts p. cm.

§ 4. **Effet longitudinal dans le spectre de l'hélium.** — Dans l'effet transversal, on l'a vu, les raies de la première série secondaire ou série diffuse de l'hélium sont décomposées dans les conditions données, la raie 4472 en un doublet, 4026 en un triplet, 4922 en un doublet, 4388 et un quartet dont les composantes vibrent perpendiculairement et parallèlement au champ, les composantes normales coïncidant à peu près avec les composantes parallèles.

L'effet longitudinal a été étudié spectrographiquement pour les raies 4922, 4388 et 4472. Comme

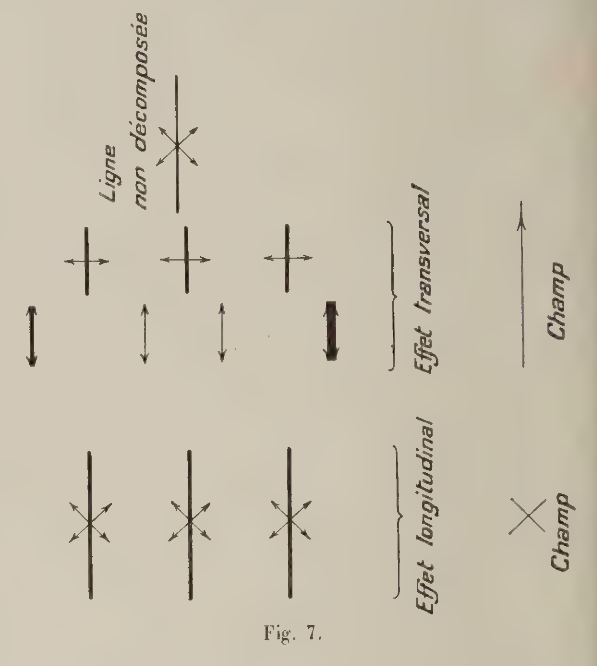


Fig. 7.

pour l'hydrogène les composantes normales seules subsistent, avec des intensités variant dans les mêmes rapports, mais sans polarisation.

[Manuscrit reçu le 20 Mars 1914].

[Traduit de l'allemand par P. Job.]

Mesures thermo-électriques de la radiation solaire

Par A. H. PFUND

[Johns Hopkins University].

En 1901 le professeur E.-F. Nichols publia un compte rendu de ses déterminations radiométriques de la « Chaleur des étoiles » [2]. Il a été, en fait, le premier à montrer que des quantités aussi minimes d'énergie rayonnante pouvaient non seulement être observées mais mesurées avec un très grand degré de précision. En dépit de toutes les vues encourageantes que son travail retenait, rien de plus n'a été fait depuis plus de dix ans. Dans le courant de l'année passée ou de la précédente, l'auteur a eu l'occasion d'étudier une soudure thermo-électrique sensible qui promettait de fournir des résultats utiles dans son application à la mesure de la radiation solaire. Comme l'occasion se présenta à lui d'utiliser à l'Observatoire d'Alligheny le réflecteur Keeler Memorial de 30 pouces, l'appareil fut amené à Pittsburg et mis à l'essai. Le travail avait simplement un caractère préliminaire et son objet était principalement d'étudier les difficultés qu'il faudrait résoudre pour obtenir des résultats utiles. Malgré les imperfections de l'appareil et la distance inévitablement grande (plus de 40 pieds) comprise entre la soudure et le galvanomètre, on obtint des déviations très dignes de confiance, considérablement plus grandes que celles de Nichols.

1. En utilisant une dispersion et un champ plus grand j'ai trouvé depuis que dans un champ de 18000 volts-cm, Hγ présente entre ces deux composantes parallèles au champ deux autres composantes parallèles au champ très peu intenses. La figure 7 est dessinée conformément à cette observation. La dispersion était de $\frac{1}{8.9}$ m/m : A. Dans un champ de 50 000 volt-cm. la composante médiane normale au champ a été décomposée en un doublet.

2. *Astro., Journ.*, **13** (1901) 101

Le dispositif était tel que la soudure thermo-électrique pouvait être glissée à l'extrémité de l'oculaire du télescope, d'où on pouvait conduire les fils du galvanomètre placé dans une autre partie de la construction. Le dispositif employé est représenté sur la figure 1, où A est le tube de laiton qui glisse dans le

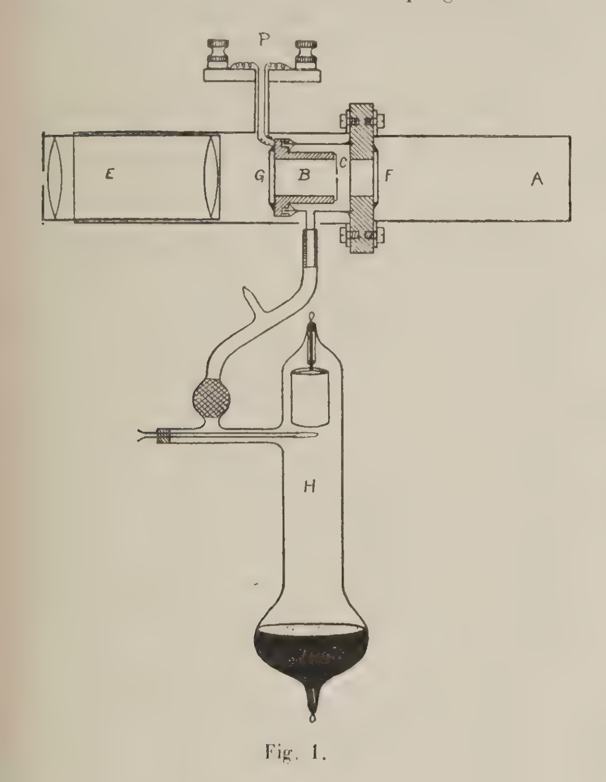


Fig. 1.

télescope. B est la capsule contenant les soudures thermo-électriques qui sont montées en C. Les ouvertures de devant et d'arrière de la capsule sont fermées respectivement par des lames de fluorine (F) et de verre (G). L'oculaire (E) permet à l'observateur de voir les soudures et l'image stellaire. L'évacuateur à charbon (H) et les bornes (P) sont placées comme c'est indiqué.

Deux types de soudures ont été faites, mais malheureusement celle qui était la moins bonne a du être utilisée, car l'autre avait une trop grande résistance pour donner la sensibilité demandée. Le modèle employé est représenté par la figure 2 où A et B sont les disques noircis sur l'un desquels l'image stellaire peut être projetée. Les filaments 1 et 2′ étaient un alliage de bismuth et d'étain, et ceux marqués 1′ et 2 étaient un alliage de bismuth et antimoine. Comme c'est évident sur la figure, les filaments 1, 2, 1 et 1′, 2′, 1′, constituent deux soudures séparées compensatrices dont les disques noircis A et B forment les surfaces réceptrices. Chaque disque est composé de deux parties qui se recouvrent légèrement sans former contact électrique. Un système de compensation est nécessaire pour qu'aucune radiation fortuite d'une masse de vapeur d'eau chaude ou de gaz carbonique puisse tomber sur les soudures et ne produire aucune déviation galvanométrique correspondante ; la radiation de l'étoile tombant seulement sur une soudure, sera seule la cause d'effets observés. La surface de chaque disque était de 1·1 mm² et la distance de leurs centres 4 mm. Comme cette distance était inutilement grande, on a construit un second type de soudure représenté sur la figure 3. Les disques étaient séparés par un espace net de 0.05 mm seulement. Comme une meilleure compensation doit être obtenue dans l'emploi de ce type de soudure, il est à recommander pour des travaux ultérieurs. La méthode actuelle de réalisation de ces délicates soudures a déjà été discutée ailleurs (1).

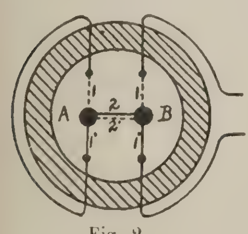
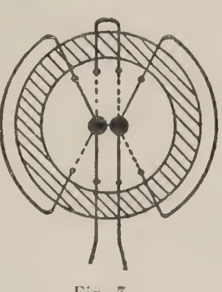


Fig. 2.


Fig. 3.

L'évacuateur (H), figure 1 est simplement un tube à vide fortement vidé contenant du charbon de noix de coco servant d'une électrode. Chaque fois qu'il est nécessaire d'enlever la petite quantité de gaz qui s'est introduite dans la capsule contenant les soudures thermo-électriques, il suffit d'établir une décharge électrique au moyen d'un petit transformateur convenablement relié aux extrémités du tube. Ce procédé fournit un vide si élevé que la sensibilité de la soudure devient au moins cinq fois plus grande que celle qu'elle possédait quand elle était entourée d'air à la pression atmosphérique. Comme ce dispositif a été aussi complètement décrit ailleurs (2) il suffira de dire que, en plus de sa facilité de transport, il est plus avantageux que la méthode de Dewar par le fait que le charbon retient les gaz une fois absorbés.

Le galvanomètre d'Arsonval employé était imaginé par le Dr F. Wenner et construit dans les ateliers du « Bureau of Standard ».

Je profite de cette occasion pour exprimer mes meilleurs remerciements au Dr Wenner au sujet de l'emploi de son excellent instrument. A circuit ouvert, la période complète du système de suspension était de 11 secondes. Dans les conditions présentes du travail, la sensibilité au potentiel avec l'échelle à 5 mètres était environ 6×10^{-9} volt. Quoique le miroir, qui avait 6 mm. de diamètre, devait pouvoir donner une image fine à cette distance de l'échelle, on a trouvé que des imperfections de forme dans le miroir ren-

1. *Physik. Zeitschr.*, **13** (1913) 870.
2. *Loc. cit.*

daient impossible la lecture de déviation plus rapprochées qu'un cinquième de millimètre. Le galvanomètre était monté sur un pilier en maçonnerie construit sur le sol et indépendant du plancher, ce qui donnait ainsi une grande stabilité à l'instrument.

Un essai de sensibilité de l'appareil fut fait en exposant l'une des soudures du couple à une lampe étalon Hefner placée à une distance de 5 mètres. La déviation qui en résultait était de 96 mm. ce qui correspond à une déviation de 2400 mm. avec une lampe Hefner à 1 mètre. Ce télescope de 30 pouces est du type de Bassegrain et en conséquence, un disque central de 8 pouces de diamètre est rendu sans effet par le miroir secondaire. En prenant ce fait en considération et négligeant l'absorption atmosphérique, il s'ensuit que, si l'image de la flamme Hefner était concentrée sur le disque du couple thermo-électrique, au moyen de ce télescope, on obtiendrait une déviation de 1 mm. si la lampe était reculée à une distance d'environ 8 milles.

La méthode de mesure de la radiation totale d'une étoile était, brièvement décrite, la suivante : Le support de la soudure thermo-électrique était tourné suivant l'axe jusqu'à ce que la ligne reliant les deux disques noircis se trouve dans la direction du mouvement de déclinaison du télescope, permettant ainsi à l'observateur au télescope d'avoir l'image de l'étoile sur un disque ou l'autre simplement en tournant une manette qui déplaçait légèrement la visée en déclinaison. Cette opération de déplacement d'image de l'étoile demandait 1 à 1,5 seconde. Au commencement, l'image stellaire était maintenue sur l'un des disques et, quand l'observateur du galvanomètre était prêt, il sifflait une fois, après quoi l'observateur au télescope sifflait une fois aussi et immédiatement faisait passer l'image de l'étoile sur l'autre disque. Vingt secondes après avoir répété le premier signal, l'observateur au télescope sifflait deux fois en succession rapide, et l'observateur au galvanomètre lisait la déviation. La déviation suivante était obtenue d'une façon analogue en changeant dans l'autre sens l'image stellaire. Cette augmentation de 5,5 secondes, demi-période du galvanomètre en circuit ouvert, à 20 secondes, était due en grande partie à un effet électromagnétique occasionné en court-circuitant le galvanomètre à travers le couple thermo-électrique, qui possédait une résistance relativement faible. Comme le galvanomètre n'était pas spécialement construit pour ce travail, ces conditions étaient inévitables. En dépit de cette durée d'exposition un peu longue, les déviations étaient si constantes que, sans aucun doute, une exposition beaucoup plus longue aurait été possible sans nuire à la précision du résultat.

Le 22 septembre 1913 au soir, on avait obtenu les séries finales des résultats. C'était le seul soir, entre l'époque où l'appareil fut prêt et l'époque du départ de l'auteur pour Baltimore, que le ciel fut suffisamment clair pour des observations, et, dans cette soirée, les conditions en furent favorables jusqu'environ 11 h. du matin. Pendant cette série d'observations, le Dr Grondahl poursuivait les manipulations au télescope tandis que MM. Zacchens, Daniel et l'auteur observaient les déviations au galvanomètre. Après une dizaine de déviations notées, et plus, le Dr Grondahl et l'auteur changèrent de place, M. Daniel continuant à observer les déviations. Les résultats obtenus sont donnés ici :

Source	Dérivation	Grandeur visuelle	Remarques
Vega. . . .	7.5 mm	0.19	ciel clair, pas de vent
Jupiter. . .	3.0 mm	— 2.0	ciel clair, pas de vent.
Altaïr . . .	2.0 mm	0.96	ciel brumeux, pas de vent

Dans chaque cas les déviations suivaient d'une façon si déterminée le signal donné que même pas un observateur sceptique eût pu douter de la réalité de l'effet. Le zéro du galvanomètre était remarquablement constant et dans chaque cas il était possible de prédire la direction et la grandeur de la déviation, après en avoir observé la première d'une série donnée. Les déviations étaient si d'accord que parmi les dix lectures faites sur Véga, la différence entre la plus grande et la plus petite était moindre que 1 mm. Si on considère la façon dont les signaux étaient donnés, on ne s'étonnera pas de telles différences de lectures. Dans le cas de Jupiter on a trouvé qu'il était impossible de recevoir l'image entière de la planète sur le disque noirci de la soudure thermo-électrique. La distance focale du réflecteur tel qu'il était employé était environ 60 pieds; par suite l'image de Jupiter était de 3,4 mm de diamètre et avait 8,4 mm^2 de section. Puisque le disque noirci avait une surface de 1,1 mm^2, on recevait moins de un septième de la radiation totale. Si l'image entière de Jupiter avait pu être concentrée sur la soudure on aurait obtenu une déviation de 23 mm. Il va sans dire que le disque de la soudure était suffisamment grand pour recevoir entièrement les images de Vega et Altaïr.

Afin de voir si le petit mouvement nécessaire de déclinaison du télescope, pouvait affecter la déviation observée, l'étoile était mise hors du champ et on donnait au télescope un léger mouvement plusieurs fois ou signaux ordinaires. On n'a observé aucun effet résultant.

Une comparaison des résultats précédents avec ceux de Nichols n'est pas aisée. Le radiomètre de Nichols était soigneusement abrité des courants d'air et était installé dans une pièce où l'image de l'étoile était projetée. Dans le travail présent les soudures

n'étaient pas protégées, ainsi que les fils ou le galvanomètre. De plus les soudures étaient placées sous la coupole ouverte de l'Observatoire où les courants d'air étaient inévitables et où la température était de plusieurs degrés inférieure à celle de la pièce contenant le galvanomètre. Que des résultats concordants aient été obtenus dans ces conditions, cela est dû à l'excellence de la compensation du système. Dans la comparaison de résultats, de telles différences d'aires de surfaces de réception, de grandeur de réflecteur, de nature de source étalon de comparaison, etc., en augmentent la complexité. Un calcul grossier montre que si Nichols avait employé le réflecteur de 30 pouces avec son meilleur radiomètre (utilisé en 1900) et avait aussi observé des « doubles déviations », il aurait obtenu pour Véga une déviation de 2.26 mm, tandis que l'auteur obtenait 7.5 mm. Dans les conditions actuelles de ses expériences qui se font avec un réflecteur de 24 pouces, Nichols obtint une déviation de 0.51 mm pour Véga.

En ce qui concerne le fait qu'il est désirable de développer un appareil comme celui-ci, il n'est pas besoin de dire beaucoup de chose, car il est évident qu'au moyen d'un dispositif radiométrique, on peut attaquer des problèmes d'astrophysique entièrement nouveaux. Pour ce qui est des soudures thermo-électriques, leur développement dans ce genre de recherche commence seulement. Que des soudures d'une sensibilité encore plus élevée puissent être faites, est presque probable ; et il est certain que grâce aux travaux de Abbott et Paschen, des galvanomètres Thomson, facilement dix fois plus sensible que celui du type d'Arsonval employé par l'auteur peuvent être construits et employés avec succès. Un tel dispositif éprouvé, employé avec l'un des plus grands réflecteurs, rendrait possible l'étude d'étoiles même de quatrième grandeur.

En terminant, c'est un plaisir pour moi d'exprimer mes remerciements les plus sincères au Directeur Schlesinger, qui mit à ma disposition toutes les ressources de l'Observatoire et qui donna à ce travail tout l'encouragement possible. Je désire aussi exprimer mes remerciements au Dr L. O. Grondhal pour sa très effective assistance à la fois en préparant l'appareil et en faisant les observations ; de même à M. Daniel, au personnel de l'Observatoire qui régla le télescope et aida à faire les lectures.

(Manuscrit reçu le 10 Février 1914).

ANALYSES

Radioactivité

Sur la durée de vie de l'uranium et du radium. — Meyer (S.) [*Sitzb. Akad. d. Wiss. in Wien*, **122**, juin 1913]. — Discussion des données expérimentales servant de base au calcul de la durée moyenne de vie de l'uranium et du radium, particulièrement des observations faites depuis quatre années sur le dégagement d'émanation du radium par l'ionium. Rappel des relations qui existent entre ces grandeurs et la charge électrique élémentaire (e) ainsi que le nombre des particules émises dans l'unité de temps par l'uranium (n_{Ur}) et le radium (n_{Ra}). On obtient un très bon accord de toutes ces valeurs en posant

$$(e) = 4{,}78.10^{-10} \quad n_{Ur} = 1{,}1.10^{4} \quad n_{Ra} = 3{,}40.10^{10}$$

$$\lambda Ra = 1{,}26.10^{-11}\ 1/\text{sec.}\,; \quad \lambda Ur = 4{,}3.10^{-18}\ 1/\text{sec.}$$

Les constantes de temps du radium et de l'uranium deviennent alors

$$T_{Ra} = 1750 \text{ années} \qquad T_{Ur} = 5.10^{9} \text{ années.}$$

L. Bloch.

Sur la constante de temps de l'actinium X. — Mc Coy et Leman [*Physik. Zeitschr.*, **14** (1913) 1280-1282]. — On a préparé l'actinium X parfaitement exempt de radioactinium par addition d'un peu de thorium et précipitation au moyen de l'eau oxygénée. La constante de temps, mesurée au moyen des rayons α, a été trouvée égale à 11,35 jours, en assez bon accord avec le nombre de Hahn et Rothenbach (11,6 jours), trouvé par les rayons β,

L. Bloch.

Détermination expérimentale des fluctuations dans le parcours des particules α. — Friedmann (F.) [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, **122**, Juillet 1913]. — La fin du parcours des rayons α n'a été déterminée jusqu'ici qu'à 0,4 mm. près, et il semble que cette grandeur, comme toutes celles qui déterminent les propriétés radioactives, doive être soumise à des fluctuations fortuites autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations ont été prévues théoriquement par Herzfeld et la répartition des parcours vrais autour de leur valeur moyenne peut se déduire d'une formule simple due à Marsden et Barratt. L'auteur a déterminé expérimentalement le parcours d'un grand nombre de rayons α par la méthode des scintillations et en faisant varier graduellement la pression de façon à obtenir par cet artifice l'équivalent de variations de distance de 0,01 mm. Il a trouvé que le parcours moyen pouvait se déterminer avec une précision atteignant 0,01 mm, et que la loi des écarts de Marsden et Barratt se vérifie très convenablement.

L. Bloch.

Sur les mesures d'absorption des rayons β. — Starke (H.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1037-1038]. — L'auteur conclut d'un certain nombre d'observations faites au cours d'un travail précédent que les irrégularités observées dans les mesures d'absorption des rayons β tiennent pour une grande part à la diffusion des rayons produite par les écrans métalliques interposés. D'après lui, le mode

opératoire le plus correct consiste à placer l'écran absorbant immédiatement avant la chambre d'ionisation et à protéger celle-ci contre le rayonnement diffusé par les parties de l'écran extérieures à l'ouverture utile.

L. Bloch.

Expériences sur l'excitation des rayons γ par les rayons β. — **Starke (H.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1033-1036]. — La question de savoir si les rayons β peuvent exciter un rayonnement γ secondaire a été résolue par l'affirmative depuis les expériences de Gray et de Chadwick. On peut se demander si l'intensité de ce rayonnement γ secondaire est en rapport avec celle du rayonnement primaire. Admettons à cet effet qu'on puisse extrapoler jusqu'aux très grandes vitesses le résultat trouvé par Wien et E. Carter sur les rayons cathodiques de vitesse moyenne, savoir la proportionnalité du rendement en rayons Röntgen au carré de la vitesse des corpuscules incidents, on prévoit alors pour les rayons β du radium un rendement en rayons γ secondaires de 1/2 pour 100 environ. Si comme on a tout lieu de le penser, l'énergie des rayons β primaires est sensiblement égale à celle des rayons γ primaires, on peut dire que le rayonnement γ secondaire sera aussi 1/2 pour 100 du rayonnement γ primaire. M. Starke a cherché à faire une vérification du même genre sur le mésothorium. Il a placé entre les pôles d'un électroaimant une préparation intense de mésothorium, le champ magnétique servant à concentrer les rayons β en une petite région du radiateur secondaire (lame de plomb) de façon à avoir une source aussi intense que possible de rayons γ secondaires. Ces derniers sont mesurés au moyen d'un dispositif électrométrique sensible par l'ionisation qu'ils produisent dans une chambre métallique convenablement protégée contre tout rayonnement parasite. De cette façon, M. Starke a pu d'abord vérifier qu'il existe un rayonnement γ secondaire produit par les rayons β du mésothorium; on observe en effet un accroissement de courant à l'électromètre lorsqu'on excite le champ. De plus une évaluation sommaire a montré que le rayonnement secondaire comporte environ un millième du rayonnement γ primaire de la préparation. Les expériences étaient faites de façon à n'utiliser que les rayons β pénétrants, capables de traverser au moins 3 mm. d'aluminium.

L. Bloch.

Méthode de détermination des poids moléculaires des émanations radioactives avec application à l'émanation de l'actinium. — **Marsden (E.) Wood (A. B.)** [*Phil. Mag.* **156** (1913), 948-952]. — Cette méthode est basée sur la diffusion. Dans deux récipients contigus I et II communiquant par un trou de faible diamètre, on produit un vide suffisant pour que le libre parcours des molécules d'émanation soit beaucoup plus grand que les dimensions des récipients. On élimine ainsi l'influence perturbatrice du gaz étranger. On peut calculer, en fonction des nombres N_1 et N_2 de molécules contenus dans les deux récipients et de la vitesse moyenne Ω de ces molécules, le nombre de molécules passant par seconde à travers le trou. Les molécules d'émanation sont produites à un taux constant dans le récipient I et il se produit un état stationnaire quand le nombre des molécules qui passent dans le récipient II est égal au nombre de molécules qui s'y désintègrent. La connaissance de la constante λ de l'émanation permet de calculer ce nombre. On mesure le rapport $\frac{N_1}{N_2}$ en comparant les activités déposées sur des surfaces égales. La vitesse Ω étant reliée au poids moléculaire M, on atteint alors cette valeur. Les auteurs ont trouvé pour l'émanation de l'actinium la valeur moyenne 236 pour une première série et 228 pour une seconde série d'expériences. Ils attirent l'attention sur l'importance de la détermination exacte de ce poids moléculaire pour fixer les rapports de l'actinium avec les autres corps radioactifs. Ils ne donnent à ce sujet aucune conclusion ferme, leur résultat étant trop entaché d'erreur par la connaissance imprécise de la constante λ de l'émanation de l'actinium et la difficulté de la mesure du rapport $\frac{N_1}{N_2}$. De nouvelles expériences sont en cours pour atteindre plus de précision.

R. Girard.

Solubilité de l'émanation du radium dans des solutions salines aqueuses. — **Kofler (M.)** [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, **122**, Juillet 1913]. — L'accroissement de température ou de concentration saline abaissent la solubilité de l'émanation du radium dans l'eau. Quand la concentration saline augmente, l'influence de la température diminue et elle devient presque insensible aux hautes concentrations. Les courbes de solubilité en fonction de la température ont l'allure exponentielle. Aucune solution saline aqueuse ne dissout plus d'émanatio du radium que l'eau pure, même les solutions d'azotate de baryum ou d'ammonium.

L. Bloch.

Remarques sur la solubilité de l'émanation du radium et de différents gaz dans les liquides. — **Meyer (S.)** [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, **122** (Juillet 1913]. — La solubilité (et aussi l'absorption) de l'émanation du radium et de toute une série d'autres gaz dans l'eau se représente très bien par une formule du type $\alpha = A + Be^{-\gamma\theta}$. Ici A désigne la masse dissoute au point d'ébullition, A + B la masse dissoute au point de fusion, θ la température centigrade. Le même type de formule peut encore s'appliquer à la solubilité dans d'autres solvants que l'eau, si l'on remplace les degrés centigrades par les centièmes parties de l'intervalle correspondant entre le point de fusion et le point d'ébullition. Il est probable que la constante γ qui caractérise le dégagement de gaz en fonction de la température est, pour un très grand nombre de gaz et de solvants, indépendante à la fois de la nature du gaz et de celle du solvant.

L. Bloch.

Sur la détermination de la valence du radium au moyen de l'électroendosmose. — **Freundlich (H.) et Elissefoff (G.).** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913), 1051-1057.] — La méthode consiste à placer une très petite quantité d'une solution électrolytique dans un tube capillaire et à mesurer le déplacement de l'index quand on applique, aux deux extrémités, un champ électrique intense. La vitesse de passage du liquide est très différente suivant que l'ion du métal dissous est monovalent, divalent, trivalent, etc. Cette méthode, appliquée au radium, a confirmé le résultat bien connu de la divalence de ce métal.

L. Bloch.

Actions chimiques du rayonnement pénétrant du radium. — **Kailan (A.).** [*Sitzber. d. Kais. Wiss. Akad. Wien.*, **122**, 24 avril 1913]. — Les rayons pénétrants du Ra n'ont d'action appréciable ni sur le sucre, (les variations du pouvoir rotatoire sont dues à la formation d'acides), ni sur les acides malonique et succinique, il ont une action extrêmement faible sur le nitrate d'argent.

P. Job.

Substitution électrochimique des radioéléments. — **Paneth (A.) et Hevesy (G.)** [*Sitzber. d. Kais. Wiss. Akad. Wien.*, **122**, 24 avril 1913]. La notion d'inséparabilité des éléments radioactifs s'applique-t-elle aux phénomènes électrochimiques? Pour résoudre cette question

les auteurs ont étudié les courbes de tension de décomposition des mélanges Bi, ThC; Bi, RaE; ThB, Pb; RaA, Po, en mesurant en fonction de la différence de potentiel la quantité de métal déposé. La tension de décomposition du ThC et du RaE est la même que celle du Bi, celle du RaD et du ThB la même que celle du Pb, celle du RaA à peu près la même que celle du Po. Le ThB se peroxyde à l'anode comme le plomb. Enfin on peut admettre que le dépôt anodique des radioéléments est dû au potentiel et non à un transport par le courant. P. Job.

REVUE DES LIVRES

Recherches d'optique physique au point de vue de la radiation des électrons (1re partie), par **H. Wood) (R. W.)** — Vol. 16×22, p. 193, Columbia *University Press*, New-York, 1913.

Cet ouvrage sous forme de mémoires qui ont été terminés pendant l'année académique 1911-1912, les 3, 4, 5, 6, 9 et 10 ont été résumés dans le *Radium*, e premier est le développement d'un travail publié dans cette revue (1912, p. 227).

Dans le deuxième mémoire, l'auteur continue son étude sur la résonnance de la vapeur d'iode sous l'influence d'une excitation multiple; par excitation multiple il entend ce fait que la raie d'émission du mercure pour stimuler la fluorescence est suffisamment large pour couvrir un certain nombre de raies d'absorption de la vapeur d'iode. L'aspect présenté par ce spectre de résonnance est tout à fait différent suivant que l'on prendra comme source l'arc au mercure dans le quartz ou la lampe Cooper Hewitt, il y a des raies qui se trouvent décalées, d'autres qui apparaissent, et certaines qui disparaissent, l'intensité lumineuse des raies se trouve distribuée d'une façon différente dans les deux cas.

M. Wood a réussi à nickeler des miroirs de verre, le procédé est très ingénieux : il suffit de déposer d'abord une couche d'argent sur le miroir, puis on électrolyse pendant une minute une solution de sulfate double de nickel et d'ammonium.

Toute cette technique se trouve exposée dans le 7e mémoire.

Le huitième a trait à l'explication du curieux phénomène que l'on observe, quand on excite la fluorescence de la rhodamine placée dans une capsule de porcelaine en partie argentée; les parties placées au-dessus de l'argenture sont moins lumineuses, ceci tient à ce que la surface mate permet aux rayons qui sont emprisonnés par réflexion interne totale de sortir de la couche.

En photographiant la lune à travers des écrans laissant passer soit le jaune, soit le violet, soit l'ultra-violet, M. Wood a remarqué une tache curieuse au voisinage du cratère Aristarque, cette tache semblerait due à un dépôt de soufre. En effet, M. Wood a trouvé qu'en photographiant un léger dépôt de soufre, ce dépôt invisible, avec l'écran qui laissait passer le jaune, était un peu plus foncé pour le violet, et beaucoup plus foncé pour l'ultra-violet.

On retrouve dans cet ouvrage toute l'ingéniosité d'esprit dont l'auteur a donné de maintes preuves au cours de ses nombreuses recherches. **E. Salles.**

Lehrbuch der Meteorologie, par **Hahn (J.)**. — [Tauchnitz (O. H.), Leipzig, 1913].

Nous avons reçu les trois premières livraisons de cet intéressant ouvrage, qui doit comprendre 10 fascicules. Les trois premiers contiennent, outre une introduction relative à la constitution de l'atmosphère, une étude complète des variations de température à la surface du globe (mers et continents) ainsi qu'à différentes hauteurs dans l'atmosphère terrestre. Les échanges d'énergie calorifique par rayonnement diurne et nocturne, les effets qui s'en suivent pour l'échauffement et le refroidissement des couches inférieures de l'atmosphère, l'étude des variations périodiques et non périodiques de la température aux différentes latitudes et altitudes, tels sont les principaux objets du Livre I, qui traite toutes ces questions d'une façon remarquablement claire et attachante. Dans le Livre II on trouve l'étude systématique de la pression barométrique, de la répartition de cette pression suivant les lieux et les hauteurs des variations périodiques et autres de la pression. Le Livre III contient tout ce qui est relatif à la vapeur d'eau dans l'atmosphère, hygrométrie, saturation, mécanisme de formation des brouillards et des nuages, classification et répartition des nuages, etc. Toutes ces questions sont présentées d'une façon particulièrement simple, sans abus de statistiques inutiles, mais avec des tableaux de nombres dont la signification se saisit rapidement et qui sont toujours bien choisis. L'ouvrage est illustré de figures et de graphiques très bien faits, il contient quelques planches photographiques, particulièrement des reproductions de nuages, qui sont d'un grand intérêt scientifique. L'ouvrage s'annonce dans son ensemble comme devant être un traité destiné à devenir classique. **L. Bloch.**

La chimie des éléments radioactifs, par **Soddy (F.)** (IIe Partie). *Les éléments radioactifs et le système périodique*, [1 vol. 14-22-46 p., Longmans, Green et Co, Londres, 1914].

Dans les deux ans qui se sont écoulés depuis l'apparition de la *Chimie des Eléments Radioactifs* de Soddy (voir le *Radium*, 9 (1912), 259, ce domaine nouveau a subi un accroissement très notable. Le progrès principal réside dans la solution obtenue en 1913 de la question de savoir quelle est la place des éléments radioactifs dans le système périodique. D'un ensemble de faits dout la connexité était presque impossible à apercevoir est sorti un système d'une logique et d'une beauté surprenantes. Ces progrès ne constituent pas seulement un complément et une confirmation précieuse des phénomènes de transformation établis par les méthodes radioactives, ils posent aussi des points de vue et des problèmes tout à fait nouveaux en chimie générale. M. Soddy s'est donné la tâche de présenter dans ce petit fascicule complémentaire de sa *Chimie des Eléments Radioactifs*, toute cette évolution récente à laquelle son laboratoire a contribué pour une part essentielle. Comme on devait s'y attendre, il s'est acquitté de cette tâche avec plein succès, et nous voulons ici donner rapidement une idée du contenu de ce petit livre.

Dans l'introduction sont discutées les questions générales qui sont liées avec la classification des éléments radioactifs dans le système périodique. Les lois sur lesquelles on insiste surtout sont celles d'après lesquelles toute transformation α donne lieu à un déplacement de deux rangs dans le sens descendant, toute transformation β à un déplacement d'un rang dans le sens ascendant du système périodique. On signale aussi ce fait que depuis l'uranium jus-

qu'au thallium, il y a une place du système périodique occupée par plusieurs éléments dont les poids atomiques et les propriétés radioactives diffèrent, mais dont les propriétés chimiques sont semblables. Le point de vue admis par l'auteur est que cette similitude n'est pas purement apparente, due à la difficulté d'effectuer les séparations, mais parfaitement réelle. Les éléments qui apparaissent comme simples au chimiste sont donc décelés comme complexes par la méthode d'analyse radioactive, ce qui enlève tout fondement à l'idée jusqu'ici admise que le poids atomique détermine seul les propriétés chimiques. Cette nouvelle forme de complexité de la matière rend nécessaires de nouvelles dénominations. M. Soddy a proposé pour ces groupes d'éléments chimiquement identiques le nom de *pléiade* qui paraît s'adopter dans la littérature allemande. On peut fort bien appliquer aux éléments qui occupent la même place dans le système périodique les désignations d'*isotopes* et d'*isotopiques* qui s'adaptent bien à la langue anglaise.

Après l'Introduction, vient la table générale du système périodique, pour laquelle on propose une forme un peu modifiée de la spirale de Crookes. Puis vient la discussion des progrès expérimentaux réalisés depuis la publication du premier volume en ce qui concerne la chimie et l'électrochimie des éléments radioactifs. Il est remarquable que parmi les recherches sur la nature chimique des éléments radioactifs on signale seulement celles de Fleck ; les expériences de Metzener et Beer ne sont même pas mentionnées.

Dans les chapitres suivants on montre la validité générale des lois signalées plus haut touchant les changements de groupes dans le système périodique par l'effet des transformations radioactives. Signalons en passant que l'introduction des nouvelles règles a conduit à une distinction rigoureuse entre les transformations α et β. Toutes les transformations pour lesquelles on connaît la nature chimique tant de la substance mère que de la substance produite appartiennent à un de ces deux types et il n'y a pas de transformation ou de changement de caractère chimique correspondant à une combinaison des deux cas. Il faut remarquer à cet égard l'intérêt que présentent les transformations du radium, du thorium X et du radioactinium, qui émettent à la fois des particules α et β et dont les transformations connues se comportent de tous points comme de simples transformations α. Si l'on cherchait à expliquer ces cas, dont malheureusement M. Soddy ne parle pas, on est amené tout d'abord à invoquer des transformations doubles (bifurcations). Mais cette hypothèse a perdu de la vraisemblance depuis qu'on a montré que le radium ne produit pas d'actinium ni le radioactinium d'élément appartenant au cinquième groupe. On pourrait alors peut-être songer à l'hypothèse suivante. Comme l'a montré Bohr, les hypothèses de Rutherford et van den Broeck, sur la structure de l'atome, relient les déplacements dans le système périodique par transformation α ou β à la perte de deux charges positives ou d'une charge négative de la part du noyau central de l'atome. On peut donc bien supposer que par exemple dans la transformation de l'atome du radium à émanation la particule α provienne seule du noyau central, tandis que la particule β est détachée par section secondaire d'une autre région de l'atome. L'existence de ces cas d'exception et de bifurcation rend désirable, contrairement à l'usage jusqu'ici généralement admis, une représentation schématique où la nature du rayonnement qui détermine la transformation est inscrite au-dessus de la flèche et non au-dessus du symbole ; par exemple il faudrait écrire :

$\overset{\beta}{\mathrm{Ra}} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Em}$ au lieu de $\mathrm{Ra} \begin{smallmatrix} \nearrow\alpha \\ \nearrow\xrightarrow{\beta} \end{smallmatrix} \mathrm{Em}$ et aussi pour raison d'uniformité $\mathrm{UI} \xrightarrow{\alpha} \overset{\nearrow\alpha}{\mathrm{UX_1}}$ au lieu de $\mathrm{UI} \rightarrow \mathrm{UX_1}$.

Un chapitre spécial est consacré aux phénomènes de bifurcation des produits étudiés c_1 dans ces deux dernières années. Les constantes de temps sont ces produits décomposés en leurs doses composantes correspondant à la transformation α et à la transformation β. Corrigeons ici une légère faute d'impression, la durée moyenne de vie du radium C_1 (transformation α) est non pas 6,5 mais 65 jours.

La validité sans exception des lois de déplacement justifie l'idée d'en tirer des conclusions sur les *produits fiscaux* inconnus. C'est l'objet du chapitre suivant. Le résultat est qu'il doit exister plusieurs éléments non décelables au point de vue radioactivité dans la pléiade du plomb avec des poids atomiques en parties différentes. Mais qu'ils soient également stables est une chose très peu probable d'après les relations admises entre le poids atomique et la durée de vie des isotopes. Il faut donc attendre le résultat des recherches actuellement en cours sur le poids atomique du plomb extrait de minéraux uranifères et thorifères, pour savoir s'il faut considérer le plomb ordinaire comme un mélange de différents plombs. Il faut observer que l'idée émise à la fin de ce chapitre qu'on pourrait créer artificiellement un processus radioactif par l'emploi de quelques millions de volts ne serait exacte que si on pouvait appliquer cette tension aux extrémités d'un même atome, ce qui est naturellement difficile à soutenir. Dans le chapitre suivant on aborde la question toujours mystérieuse de l'actinium, puis on parle, en s'appuyant sur le β iodium-thorium, de l'identité probable des spectres d'éléments chimiquement identiques. Un chapitre est consacré à l'importante découverte de Thomson et Houston, qui ont montré que le néon est un mélange de deux éléments de poids atomiques 20 et 22 (métanèse), séparables seulement par diffusion. C'est là la première preuve de la complexité d'un élément chimique non radioactif.

L'avant-dernier chapitre est consacré à la question de la structure de l'atome. L'auteur est placé du point de vue du modèle de Rutherford et de l'hypothèse de Van der Broeck, d'après laquelle la place d'un élément dans le système périodique est déterminée par la charge positive du noyau atomique. Cette conception a reçu tant d'appui tout récemment qu'on ne peut plus guère la mettre en doute. Dans le dernier chapitre on trouve quelques remarques sur la nature des gaz rares.

Si l'on ajoute que toutes ces questions si intéressantes, qui se trouvent encore en pleine évolution, sont traitées d'une façon particulièrement claire et suggestive et que l'auteur apporte une foule d'idées aussi précieuses qu'originales, on pourra se passer de recommander l'ouvrage d'une façon superflue. La seule lacune de ce livre est l'omission des anciennes expériences et la classification des éléments radioactifs dans le système périodique. Ce qu'elles avaient surtout d'intéressant c'est l'effort fait par la plupart des auteurs pour partir de l'identité de poids atomique plutôt que de l'identité des propriétés chimiques pour assigner une place commune dans le système périodique, indice de l'importance extrême attribuée jusqu'à ces derniers temps au poids atomique. L'important travail de Stromholm et Svedberg (1909) méritait d'autant plus d'être cité que ces auteurs ont été les premiers sans contredit à indiquer une voie rationnelle pour la classification des éléments dans le système périodique. **K. Fajans.**

Le Gérant : Pierre Auger.

75 073. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Sur un nouveau spectre d'absorption de l'oxygène dans l'ultra violet extrême

Par Léon et Eugène BLOCH

[Laboratoire d'enseignement physique à la Sorbonne.]

On sait depuis les travaux de V. Schumann[1] que la limite extrême du spectre ultraviolet, tel qu'on peut l'observer avec un spectrographe en quartz, est déterminée principalement par l'absorption de l'air. Désireux surtout de prolonger le spectre aussi loin que possible du côté des courtes longueurs d'onde, Schumann ne s'est pas préoccupé spécialement d'étudier le début de la région d'absorption de l'air. Il a montré que dans les conditions ordinaires on a une absorption totale immédiatement après le triplet extrême de l'aluminium (1852 U. A.). Lorsque l'épaisseur d'air traversée par les rayons est 30 cm environ, les clichés du spectre du tungstène s'étendent, quand on pose longtemps, jusqu'à 2,5 mm au delà de la limite indiquée; si l'épaisseur d'air est réduite à 1 cm, il suffit d'une pose dix fois plus courte pour prolonger le spectre deux fois plus loin[2].

Au cours de nos recherches sur le spectre ultraviolet extrême nous nous sommes servis d'un spectrographe en quartz à grande dispersion où la longueur de la colonne d'air traversée par les rayons était nécessairement très notable. Comme de plus on projetait l'image de la source sur la fente du spectrographe suivant la méthode de Lockyer, on augmentait encore l'épaisseur d'air qui atteignait au total 120 cm. L'absorption du quartz, jointe à l'absorption de l'air, explique que dans nos expériences nous n'ayons jamais dépassé la raie 1852 de l'aluminium. Pour atteindre cette limite nous avons dû faire usage de plaques préparées spécialement suivant la technique de Schumann.

Les étincelles oscillantes dont nous avons photographié les spectres étaient fournies par un transformateur de résonance, associé à une capacité de 0,01 microfarad, et réglées par une self primaire suivant la méthode de M. Hemsalech. Dès nos premiers essais sur l'étincelle de bismuth, nous avons été frappés du fait que la raie très forte 1903, qui apparaît simple avec des poses courtes, s'accompagne, lorsqu'on pose longtemps, d'un nombre croissant de raies satellites. Ces raies, dont la longueur d'onde est plus grande que celle de la raie principale, présentent une disposition remarquable : leur largeur et l'écartement de leur partie centrale vont en croissant régulièrement, de sorte qu'elles donnent dans leur ensemble l'impression d'une bande estompée vers le rouge. En même temps, du côté des courtes longueurs d'onde, la raie 1903 apparaît comme très élargie, jusqu'à occuper l'espace de plusieurs angströms.

Un effet du même genre, mais beaucoup plus marqué, s'observe quand on emploie l'étincelle d'aluminium. Avec des poses de courte durée, cette étincelle ne donne sur nos clichés que les trois raies classiques 1990, 1935 et 1862. Mais quand on fait des poses de plusieurs heures, il apparaît entre ces raies tout un système de bandes régulières, dont l'une coïncide exactement avec celle que donne le bismuth. Seulement, alors que l'étincelle de bismuth fournit une bande de 6 ou 7 raies au plus, la même bande peut être poursuivie jusqu'au terme du 14[e] rang lorsqu'on emploie une forte étincelle d'aluminium.

Les étincelles de cadmium, d'étain, de thallium, le cratère positif de l'arc au charbon donnent en tout ou en partie le même système de bandes. Mais la répartition des intensités d'une bande à l'autre ou à l'intérieur d'une même bande, et par suite l'aspect général de ces bandes, dépendent essentiellement de la source employée. Si l'on ne s'en rapporte qu'aux intensités, les mêmes bandes qui paraissent dans un cas dégradées vers le rouge peuvent paraître ailleurs dégradées vers le violet ou encore présenter vers leur milieu un maximum d'intensité. Certaines fractions de bandes, très intenses dans certains clichés, peuvent être absentes dans d'autres.

Malgré ces très grandes variations d'intensité, les bandes restent toujours identiques comme structure et comme situation. Si l'on ne s'attache qu'à la largeur des raies qui les composent, elles ont nettement leur tête tournée vers les petites longueurs d'onde et

1. V. Schumann. Ueber die Photographie der Lichstrahlen kleinster Wellenlänge [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, **102**, II[A] (1893) 415].
2. *Ibid.*, p. 469.

sont estompées vers le rouge. D'autre part elles sont rigoureusement superposables d'un cliché à l'autre. Cette circonstance nous a paru indiquer que l'origine en devait être recherchée, non dans les métaux particuliers entre lesquels éclate l'étincelle, mais dans le milieu gazeux (air) où elle se forme.

Grâce à la forte dispersion de notre spectrographe (1,6 angström par mm environ) on remarque aisément sur les clichés que les raies noires dont est faite chaque bande et qui sont relativement fines vers la tête de la bande vont en s'élargissant progressivement et finissent par occuper un espace de plusieurs angströms. Ces dernières raies très élargies gardent une intensité uniforme dans toute leur étendue et cessent tout à fait de ressembler à ce qu'on a coutume d'obtenir comme raies d'émission. D'autre part, les intervalles clairs qui sillonnent chaque bande deviennent au contraire d'autant plus fins qu'on s'éloigne davantage de la tête de bande. Cette circonstance, jointe aux particularités signalées plus haut, nous a amenés à interpréter les faits d'une façon nouvelle. Les raies noires qui se trouvent sur les négatifs ne sont pas des raies d'émission proprement dites : ce sont des parties de spectres continus n'apparaissant qu'aux très longues poses[1]. Les intervalles blancs qui les séparent sont des raies d'absorption de l'air. En regardant le spectre comme un spectre de bandes d'absorption, on concilie d'une façon satisfaisante des variations d'aspect qui paraissent inexplicables autrement.

Notons toutefois qu'il semble possible au premier abord de faire une autre hypothèse, c'est celle d'une fluorescence de l'air. Dans cette hypothèse les raies noires observées sur les clichés seraient bien dues à l'air, rendu fluorescent par les rayons de Schumann. Cette façon de voir est celle de M. Steubing[2], qui a obtenu des apparences assez semblables aux nôtres en employant l'arc au mercure en quartz. L'interprétation de Steubing, partagée par J. Stark[3], a paru recevoir une certaine confirmation des recherches ultérieures de Steubing lui-même[4], qui ont mis hors de doute la fluorescence du soufre, du sélénium et du tellure. La fluorescence de ces éléments, qui est visible pour le tellure et le sélénium, ultraviolette pour le soufre, laissait admettre par analogie une fluorescence de l'oxygène dans l'ultraviolet extrême. Malgré ce que cette analogie peut avoir de séduisant, les conclusions de Steubing concernant l'oxygène ont fait l'objet de réserves de la part de Kayser[1] et de Lyman[2]. Kayser considère comme très douteuse la fluorescence de l'oxygène dont parle Steubing et de l'examen même des reproductions publiées par Steubing il conclut que l'aspect des clichés fait songer à un spectre d'absorption. C'est aussi l'opinion vers laquelle semble incliner Lyman, qui a trouvé, au moyen de son spectrographe à réseau, que la raie 1849 du mercure peut occuper jusqu'à 30 angströms lorsqu'on opère dans le vide mais est sillonnée de raies d'absorption sitôt qu'il y a de l'air interposé. Des observations bien concordantes avec les précédentes avaient déjà été faites par Schumann lui-même[3].

Nous avons tenu à démontrer directement qu'il est impossible d'attribuer le spectre décrit plus haut à une fluorescence de l'air dans la région comprise entre 2000 et 1850. A cet effet nous avons employé un arc au mercure en quartz (modèle 220 volts) fermé par une fenêtre de quartz plane perpendiculaire à la longueur de l'arc. Avec cette source d'une intensité remarquable sous le régime normal de 3 ampères on peut faire deux expériences comparatives. Dans la première on éclaire directement la fente du spectrographe en plaçant l'arc parallèlement à l'axe du collimateur et projetant sur la fente, au moyen d'une lentille de fluorine, une région déterminée de la colonne lumineuse; s'il y a fluorescence de l'air, on doit obtenir sur la plaque photographique, entre les raies peu nombreuses de l'arc au mercure dans cette région, les bandes de fluorescence. Dans une seconde expérience on place l'arc perpendiculairement au spectrographe, et masquant la lumière directe on projette sur la fente de l'instrument l'image de la région extérieure immédiatement voisine de la fenêtre; on doit obtenir alors les bandes de fluorescence seules. En réalité, avec le second montage, nous n'avons pu obtenir aucune trace de bandes même en prolongeant la pose jusqu'au-delà de 8 heures. Par contre, lorsqu'on éclaire directement, les bandes viennent très nettement en 4-5 heures. Il semble bien difficile de concilier ce résultat avec l'existence d'une fluorescence de l'air dans la région en question.

Les bandes observées par Steubing sont au nombre de cinq. Voici, d'après l'auteur, les limites de longueurs d'onde entre lesquelles elles sont comprises :

Bande I	: 1851,2 à 1845,5	U. A.
II	: 1848,0 à 1863,5	—
III	: 1864,0 à 1881,3	—

1. M. Gouy a le premier signalé l'élargissement progressif des raies d'émission métalliques en un spectre continu. Voir *Ann. Chim. Phys.*, **18** (1879) 76.

2. W. Steubing. Fluoreszenz und Bandenspektra des Sauerstoffs Thèse Aix-la-Chapelle) [*Ann. d. Phys.*, **33** (1910) 553.]

3. J. Stark. Ultraviolette Emissionsbanden des ein zwei unddreiatomizen Sauerstoffmoleküls. [*Ann. d. Phys.*, **43** (1914) 319.]

4. W. Steubing. Fluoreszenz der Elemente in der 6ter Gruppe des periodischer Systems (Schwefel, Selen, Tellurdampf). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 887.]

1. V. Kayser. Zur Spektroskopie des Sauerstoffs. [*Ann. d. Phys.*, **34** 458, et **35** 608. V. aussi la réponse de Steubing, *ibid.*, **34**-1003.

2. Th. Lyman. The Spectra of Mercury in the Schumann region *Astroph. Journ.*, (1913) 284.

3. *Loc. cit.* 447 et 469.

Bande IV : 1882,0 à 1899,4 U. A.
— V : 1900,0 à 1919,2 —

Seules les bandes II et III ont pu être soumises à des mesures détaillées.

Parmi ces bandes, les trois premières ont aussi été obtenues (avec des poses très longues) en employant comme source un tube à oxygène. Aussi M. Steubing estime-t-il les avoir caractérisées *en émission*. Les deux dernières n'ont pu être observées qu'en photographiant l'arc au mercure, c'est-à-dire, d'après Steubing, *en fluorescence*. Dans notre façon de voir, toutes ces bandes sont des bandes d'*absorption* et les longueurs d'onde qu'il convient de déterminer sont non pas celles des raies larges obscures, mais celles des raies fines brillantes. On arrive de la sorte à identifier aisément la bande III de Steubing avec une de celles qui figurent sur nos clichés. A cause des pertes de lumière très considérables dans notre spectrographe, nous n'avons pu retrouver les bandes extrêmes I et II qui paraissent coïncider avec les bandes continues signalées par Schumann. Mais grâce à la forte dispersion dont nous disposions, il nous a été possible de retrouver les bandes IV et V parfaitement résolues. De plus nous avons obtenu deux bandes entièrement nouvelles, que nous désignerons par VI et VII, s'étendant respectivement de 1923,4 à 1936,5 et de 1946,5 à 1957,4; ces bandes sont elles aussi résolubles en raies se prêtant convenablement à des mesures. La raie 1957, qui est la moins réfrangible

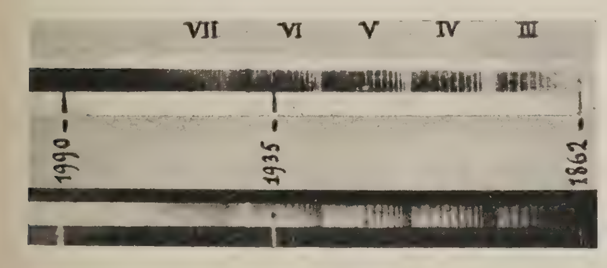


Fig. 1.

de la bande VII, nous a semblé marquer le début de l'absorption de l'air dans la région ultraviolette extrême. La figure ci-jointe reproduit en vraie grandeur l'un de nos clichés obtenu avec l'arc au mercure, et au-dessous le positif correspondant dans lequel les bandes d'absorption ont pris l'apparence de bandes d'émission.

Il était intéressant de rechercher si la régularité apparente des bandes d'absorption était suffisante pour permettre de les représenter par une formule. Nous avons déterminé les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes bandes en photographiant sur le même cliché les bandes et les raies 1990, 1935 et 1862 de l'aluminium (reproduites sur la figure). Une formule d'interpolation hyperbolique de Cornu nous a permis de déduire des mesures faites au comparateur les longueurs d'ondes rapportées à l'air et exprimées

Tableau I.

	λ observés	λ calculés	différences
Bande III	1864,84	1864,91	— 0,07
	1865,91	1865,86	+ 0,05
	1867,06	1867,02	+ 0,04
	1868,45	1868,39	+ 0,06
	1869,95	1869,97	— 0,02
	1871,77	1871,77	0,00
	1873,82	1873,78	+ 0,04
	1876,06	1876,01	+ 0,05
	1878,53	1878,46	+ 0,05
	1881,14	1881,13	+ 0,01
Bande IV	1881,77	1881,96	— 0,19
	1882,25	1882,28	— 0,03
	1882,81	1882,81	0,00
	1883,55	1883,55	0,00
	1884,51	1884,50	+ 0,01
	1885,72	1885,67	+ 0,05
	1887,07	1887,03	+ 0,04
	1888,68	1888,64	+ 0,04
	1890,49	1890,45	+ 0,04
	1892,49	1892,47	+ 0,02
	1894,72	1894,72	0,00
	1897,13	1897,18	— 0,05
	1899,79	1899,86	— 0,07
Bande V	1901,92	1902,04	— 0,12
	1902,36	1902,36	0,00
	1902,92	1902,89	+ 0,03
	1903,66	1903,63	+ 0,03
	1904,62	1904,58	+ 0,04
	1905,79	1905,75	+ 0,04
	1907,17	1907,13	+ 0,04
	1908,76	1908,72	+ 0,04
	1910,56	1910,53	+ 0,03
	1912,61	1912,56	+ 0,05
	1914,83	1914,81	+ 0,02
	1917,20	1917,27	— 0,07
	1919,89	1919,96	— 0,07
	1922,83	1922,87	— 0,04
Bande VI	1923,62	1923,66	— 0,04
	1924,00	1923,98	+ 0,02
	1924,56	1924,51	+ 0,05
	1925,33	1925,26	+ 0,07
	1926,26	1926,22	+ 0,04
	1927,45	1927,40	+ 0,05
	1928,85	1928,79	+ 0,06
	1930,42	1930,40	+ 0,02
	1932,18	1932,22	— 0,04
	1934,34	1934,27	+ 0,07
	1936,46	1396,54	— 0,08
Bande VII	1946,79	1946,77	+ 0,02
	1947,15	1947,10	+ 0,05
	1947,69	1947,63	+ 0,06
	1948,45	1948,38	+ 0,07
	1949,41	1949,35	+ 0,06
	1950,59	1950,54	+ 0,05
	1951,99	1951,94	+ 0,05
	1953,60	1953,57	+ 0,03
	1955,40	1955,41	— 0,01
	1957,42	1957,48	— 0,06

en unités d'angström. L'erreur probable de ces déterminations est inférieure à 0, 1 angström.

Voici l'ensemble des résultats obtenus. Dans le Tableau I ci-contre, la première colonne contient les longueurs d'onde mesurées directement, la deuxième donne les longueurs d'onde calculées par une formule du type de Deslandres, savoir :

$$\frac{10^{13}}{\lambda} = a - bm^2 \ (m = 1, 2, 3...)$$

La troisième colonne contient les écarts entre les nombres observés et calculés.

L'observation directe de la tête de chaque bande n'a pas pu être faite avec précision, et a même été impossible pour la bande III.

Voici cependant les longueurs d'onde approchées que nous avons obtenues pour les têtes des autres bandes : 1881,62 — 1901,74 — 1925,47 — 1946,57.

On voit sur le tableau que l'accord est très satisfaisant entre les longueurs d'onde mesurées et calculées. Les valeurs numériques des constantes a et b de la formule de Deslandres et les valeurs du nombre entier m pour les bandes successives sont contenues dans le tableau II.

La petitesse des variations (d'ailleurs régulières) de la quantité b quand on passe d'une bande à la suivante mérite d'être remarquée.

Tableau II.

N° de la bande	a	b	Valeur de m
III	5.367.000	302	4,5,6 13
IV	5.313.900	298	1,2 3 13
V	5.257.800	292	1,2,3 14
VI	5.198.700	288	1,2,3 11
VII	5.137.000	284	1,2.3 10

Quant à l'allure des variations de a, qui correspond assez bien à une progression arithmétique, elle est d'accord avec la seconde loi de Deslandres assignant aux têtes de bandes un arrangement semblable à celui des raies d'une même bande.

Nous pensons avoir montré par ce qui précède que les spectres de bandes fournis par différentes sources lumineuses dans l'ultraviolet extrême sont non pas des spectres de fluorescence mais des spectres d'absorption de l'air. Il est hors de doute d'après les résultats classiques de Schumann et de Lyman que, des divers constituants de l'air, c'est l'oxygène qui intervient ici pour produire l'absorption. Cette absorption, qui est presque totale dans l'ultraviolet de Schumann, se manifeste d'abord par un spectre de bandes commençant vers la longueur d'onde 1957.

[Manuscrit reçu le 27 avril 1913.]

Sur l'analyse des substances radioactives par sublimation

Par C. RAMSAUER

[Institut radiologique de l'Université de Heidelberg.]

On manquait jusqu'ici de méthode pour déterminer quantitativement dans des substances faiblement actives, par exemple dans les boues thermales, le radium, le thorium et l'actinium juxtaposés. La méthode des rayons γ de Rutherford ne mesure que l'activité γ totale, sans égard au produit dont elle dérive. La méthode d'émanation de A. Becker donne bien une valeur quantitative pour la teneur en radium, mais néglige le thorium et l'actinium ; enfin une séparation chimique suivie d'un dosage des substances isolées, dans la mesure où cette séparation est possible entre substances partiellement identiques au point de vue chimique, exigerait lorsqu'il s'agit de corps faiblement actifs une dépense de matière et de travail disproportionnée au but pratique poursuivi.

Il reste encore la possibilité de faire appel pour l'analyse aux courbes caractéristiques de disparition de l'activité induite. Cette idée a déjà été utilisée antérieurement mais ne pouvait conduire au but tant que le point de départ des déterminations était l'émanation seule, car les proportions d'émanation sont trop différentes dans les trois séries radioactives. Tandis que le radium avec son émanation de longue durée et par suite présente en abondance fournit facilement des activités induites suffisantes, l'émanation extraite du thorium et de l'actinium est si peu abondante que même si les trois substances sont présentes en proportion à peu près égale la courbe de désactivation du radium n'est modifiée que très faiblement ; tout au plus la présence du thorium se manifeste-t-elle par la chute plus lente des courbes vers la fin. Ajoutons que si l'on extrait les émanations de solutions aqueuses il y a des causes d'erreur secondaires, occlusion de l'émanation dans les parois, mouillage variable des parois du récipient de mesure qui doit être identique au récipient d'extraction à cause de la rapide désintégration de l'émanation de l'actinium.

Principe de la méthode.

La méthode qui va être décrite part également des radioactivités induites caractéristiques, mais en utilisant pour la mesure les produits de décomposition de l'émanation déjà accumulés dans la matière première. Ceci se fait par chauffage énergique, à température déterminée et pendant un temps bien étudié, d'une petite quantité de la substance; de cette façon les produits accumulés passent par sublimation sur la surface à activer. Le procédé peut donc être appelé méthode de sublimation. On commence par traiter de cette façon les trois substances pures en équilibre radioactif et par déterminer les courbes de désactivation correspondantes. Puis on recommence l'expérience de la même façon sur la substance à essayer. La courbe de désactivation résultante se laisse analyser comme une somme des trois courbes fondamentales. Pour l'exactitude expérimentale il faut que le temps d'activation soit une fois pour toutes fixé de façon que les trois courbes fondamentales aient une allure aussi caractéristique et aussi différente que possible. Ceci est possible car pour le radium, à cause de la forte action inductive de l'émanation, le temps d'activation a une influence beaucoup plus grande que pour le thorium et l'actinium, de sorte qu'on le choisissant convenablement on peut avoir une grande différence par rapport à la courbe de l'actinium, tandis que par ailleurs le thorium et l'actinium se différencient déjà suffisamment. Le calcul théorique exact des trois courbes fondamentales est fait plus loin.

Précision de la méthode. — Disons dès à présent que cette méthode de sublimation ne prétend pas être une méthode de précision comme la méthode d'émanation. Elle veut seulement donner une indication quantitative au sujet de la composition de la substance étudiée par rapport aux trois familles radioactives à la fois. C'est de ce point de vue qu'il faut juger les simplifications introduites dans les hypothèses et dans les calculs. La précision recherchée et, croyons-nous, atteinte est d'environ $\pm$ 20 pour 100.

Dispositif expérimental.

Le récipient d'expérience est constitué par deux cloches en verre G_1 et G_2 superposées (comme celles qu'on emploie dans les dessiccateurs). Dans la figure on n'a dessiné que G_1. En graissant soigneusement les bords rodés on obtient ainsi une fermeture étanche. Pour recevoir l'excès de pression intérieure venant du chauffage on a relié à G_2 un ballon de caoutchouc mince. Le fond de l'espace intérieur est recouvert de morceaux de verre. Sur ceux-ci repose un support de laiton R dont les différentes parties sont isolées par du mica et qui porte deux lames de platine P_1 et P_2. Ces lames sont tendues de façon à prendre une forme cylindrique raide. Les pôles + et — sont ceux du courant de chauffage qui permet d'atteindre, par réglage de résistances, différentes températures jusqu'à

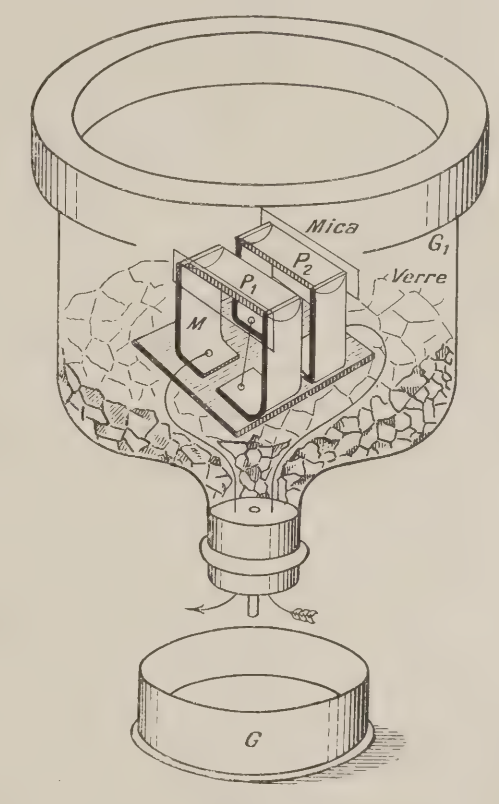


Fig. 1.

1200 degrés. La relation entre l'intensité du courant et la température a été établie et contrôlée par un élément platine-platine iridié étalonné, en général l'intensité du courant donnait une mesure immédiate de la température. A côté des coquilles de platine se trouvent des lamelles minces de mica dépassant un peu. C'est sur ces lamelles que porte le récipient de mesure G rempli de glace et chargé à 220 volts. Quand on chauffe, les substances sublimées se portent en première ligne sur le fond et sur les bords de G, qui sont les surfaces les plus proches et les plus froides.

Si d'autre part on ne veut utiliser que la radioactivité induite des émanations, il suffit de retirer le récipient de mesure vers le haut de G_1 et de le protéger contre la sublimation par une grande lame d'amiante mise à la place qu'il occupait. De plus on peut se contenter alors d'une température moins élevée (800 degrés).

La substance à essayer doit au préalable être soigneusement desséchée et gardée dans un dessiccateur jusque immédiatement avant l'expérience. Si elle

1. D'après des expériences de A. Gersbach (Diss. Heidelberg, 26 juillet 1913) commencées il y a 4 ans et interrompues plusieurs fois pour des causes étrangères. Le principe est resté le même, quelques perfectionnements de méthode ont été introduits ici.

contient des substances inactives volatiles, comme du soufre, il faut commencer par l'en débarrasser par calcination, pour éviter la formation de couches étrangères absorbantes. Après calcination il faut naturellement attendre de nouveau l'état d'équilibre (1 mois environ). Pendant l'expérience elle-même il faut aussi veiller soigneusement à éviter toute humidité, surtout du support ou des morceaux de verre, sans quoi il se forme des dépôts d'humidité gênants sur les parois froides du récipient de mesure.

On a choisi comme température normale de calcination 1150°. Cette température suffit pour sublimer rapidement et complètement le RaA (800° — 900°), le Ra B (600° — 700°), les Th B et C (au-dessus de 1100°), comme aussi l'Ac B (400°) et l'Ac C (700°), tandis que pour le RaC on indique jusqu'à 1300°[1]. La preuve d'un bon choix pour la température de calcination doit d'ailleurs être recherchée bien moins dans la littérature, car les températures de sublimation varient beaucoup avec les conditions expérimentales fortuites, que dans le bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes calculées; cet accord confirme en particulier la non-sublimation du RaC.

Le temps de calcination a été choisi égal à 4 minutes, après qu'on eut fait voir, en le faisant varier entre 1 min. et 10 min., que la sublimation se produit principalement dans la première minute et en tout cas n'augmente plus sensiblement après 4 min. Le temps total d'activation, y compris le temps de calcination, était de 5 minutes. Ce n'est qu'avec des temps très courts comme celui-là que les Ra A et C (v. calculs théoriques) jouent un rôle suffisant pour produire une différence caractéristique entre les courbes du radium et de l'actinium.

Mesure.

Après la fin de l'activation commence tout de suite la mesure (v. fig. 2); le vase *b* (fig. 1) est vidé et placé à l'envers sur la petite table T isolée à l'ambre J. Une pince K sert à assurer le contact. T est relié à un électromètre à quadrants. Le fond B et l'écran H sont reliés au sol. Au-dessous de *b* on pose l'autre électrode A, toutes les dimensions sont telles que la distance entre A et *b* est toujours 7,5 cm. A est isolé de B par un anneau d'ébonite et chargé à 200-300 volts, tension suffisante pour la précision recherchée dans la mesure de ces faibles rayonnements. Une clef de manœuvre placée près de l'observateur sert à l'isolement et à la mise au sol. Après isolement, on peut donc déterminer les quantités d'électricité qui passent sur *b* en une seconde, on obtient ainsi autant de points qu'on veut de la courbe de désactivation. On détermine encore la perte spontanée de l'instrument avant et après la mesure, et on fait la correction.

1. V. p. ex. Bates, *Phys. Review* (1905) 300; Curie et Danne, C. R. (1904) 748; Bronson, *Phil. Mag.* (1906) 143; Meyer et v. Schweidler, *Wien. Ber.* (1905) 325; Levin, *Phys. Zeitsch.*, (1907) 133; Slater, *Phil. Mag.* (1905) 628.

On a sensiblement amélioré les mesures, au moins tant qu'il ne s'agissait pas de préparations trop faibles, en employant le décadomètre[1], qui permet de dresser la courbe de désactivation, non par points mais d'une

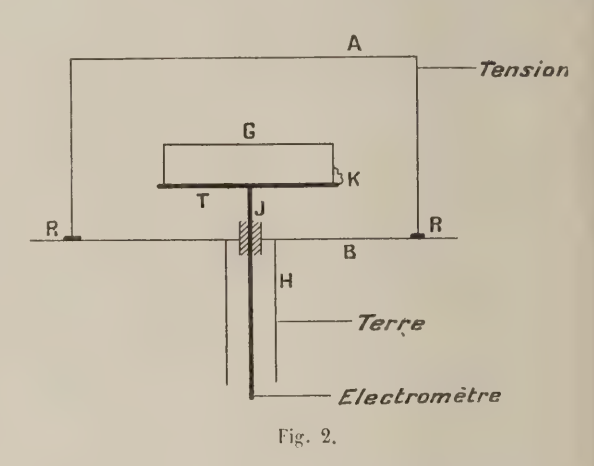


Fig. 2.

façon continue au moyen d'un dispositif enregistreur.

Par contre pour des préparations très faibles, par exemple les boues thermales, on a préféré employer la méthode par points, car le décadomètre ne permet pas d'utiliser toute la sensibilité de l'électromètre.

Calcul théorique des courbes fondamentales.

Pour ces calculs nous partons des formules suivantes où les valeurs numériques des constantes sont empruntées aux « Tables des constantes radioactives » (*Le Radium*, 1913).

$$N_{11} = N_{10} . e^{-\lambda_1 t}$$

$$N_{21} = N_{10} . \lambda_1 \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right\}$$

$$N_{31} = N_{10}\, \lambda_1 . \lambda_2 \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right\}$$

$$N_{41} = N_{10} . \lambda_1 . \lambda_2 . \lambda_3 \left\{ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right\}$$

On a désigné par λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 les constantes de trans-

1. V. *Le Radium*, 7, août 1910.

formation des 4 substances N_1, N_2, N_3, N_4. N_{10} est le nombre d'atomes de la première substance au temps 0 ; N_{11}, N_{21}... sont les nombres d'atomes produits au temps t, le second indice signifiant qu'ils sont produits par N_1. Si nous prenons, par exemple, comme point de départ, le Ra A, N_{10} désignera le nombre d'atomes de Ra A au temps 0; N_{11}, N_{21}, etc., seront les nombres d'atomes de Ra A, Ra B, Ra C et Ra D produits, au temps t, par le Ra A.

En général le problème n'est pas aussi simple, on n'a pas au temps $t=0$ une substance unique, il peut déjà y avoir accumulation d'une certaine quantité de Ra B et Ra C. Si donc on veut connaître le nombre des atomes de Ra C au temps t, il faut calculer séparément les nombres d'atomes produits par les quantités de Ra A, B et C présents au temps 0, et ajouter les résultats. Ici le calcul numérique peut se simplifier un peu si l'on fait déjà la sommation sur les formules générales[1]. Mais pour le contrôle il vaut mieux employer les formules séparément. On ne perd pas de vue ainsi ce qu'il est advenu par exemple des atomes de N_{10} et l'on peut vérifier à chaque instant qu'on a

$$N_{10} = N_{11} + N_{2},+ N_{31} + N_{41} + \ldots.$$

Ce contrôle est encore simplifié si l'on pose égale à 0 la constante de temps de la substance (par exemple Ra D) qui suit la dernière de celles qui interviennent encore dans l'ionisation (par exemple Ra C). La nécessité de ce contrôle ressort de la forme des équations, qui est très incommode pour le calcul numérique.

On peut encore simplifier le calcul d'une façon très heureuse, et d'autant plus utile que N est plus grand, au moyen des considérations suivantes. Si tous les produits de désintégration de l'émanation extraite se rassemblaient sur les surfaces utilisées dans les mesures, la continuité devrait être maintenue avec la substance mère, c'est-à-dire qu'après la calcination, les produits sublimés devraient encore se trouver dans les proportions d'équilibre. Mais en fait nous n'obtenons que les 6/10 des produits de désintégration de l'émanation car les surfaces utilisées dans les mesures ne sont que les 2/3 de la surface totale chargée et de plus le potentiel étant de 220 volts les 9/10 seulement sont recueillis[2]. Nous tenons donc pleinement compte de l'influence de l'émanation si pour 6/10 des produits sublimés à la fin de la calcination nous admettons encore les proportions d'équilibre et pour les 4/10 restant une destruction spontanée tout à fait indépendante de l'émanation.

Pour le calcul nous partons de nombres initiaux déterminés qui conduisent à des résultats et à des valeurs numériques quelque peu maniables. Nous limitons ce calcul à trois chiffres significatifs, ce qui est bien suffisant pour notre objet.

Une fois les nombres d'atomes trouvés, les nombres d'ions formés par seconde peuvent se déterminer à chaque instant. De là on déduit la courbe de disparition d'activité relative et aussi la relation absolue entre la chute de tension à un moment donné et la quantité initiale de substance active. Pour ces calculs nous nous limitons entièrement au rayonnement α, car en comparaison de celui-ci les rayonnements β et γ ne jouent pas de rôle appréciable à l'ordre de précision auquel nous prétendons.

Radium.

Nous partons de 10^{12} atomes de radium. Au début de la calcination on a donc comme nombres d'atomes qui seront recueillis entièrement sur la lame :

$(\text{Ra A})_0$ 3380
$(\text{Ra B})_0$ 30000

Après 5 minutes on a encore ;

$(\text{Ra A})_5$ 2030 [= 6/10 de $(\text{Ra A})_0$ maintenu constant par l'émanation]
+ 425 [= 4/10 de $(\text{Ra A})_0$ correspondant à une désintégration de 5 min.]

$(\text{Ra B})_5$ 18000 [= 6/10 de $(\text{Ra B})_0$ maintenu constant par l'émanation]
+ 10500 [= 4/10 de $(\text{Ra B})_0$ correspondant à une désintégration de 5 min.]
+ 857 [provenant de 4/10 $(\text{Ra A})_0$]

$(\text{Ra C})_5$ 2140 [provenant de 6/10 $(\text{Ra B})_0$ maintenu constant]
+ 64 [provenant de 4/10 $(\text{Ra A})_0$]
+ 1350 [provenant de 4/10 (Ra B_0)]

Nous avons donc au début de la mesure[1] :

Ra A 2460
Ra B 29400
Ra C 3550.

Pour continuer on se sert du tableau suivant, où les A proviennent de la décomposition des A initiaux, les B de la décomposition des B initiaux et des A, les C de la décomposition des C initiaux, des A et des B. Après 15 minutes on peut négliger les A en ce qui concerne leur effet sur les B et les C, on peut à partir de ce moment calculer avec la somme des B et des C présents le nombre des B provenant de leur propre désintégration, celui des C de leur propre décomposition et de celle des B.

1. Cf. p. ex. E. Rutherford, *Radioactive Substances and their Radiation*, p. 421, 355.
2. Cf. G. Eckmann. *Jahrb. d. Radioakt. u. Elekt.* (1912) 612.

1. Contrôle simple du calcul pour Ra A : 4/10. 3380, présent au début.
Transformé en Ra A 425, B. 857, C. 64, total 1346. La différence 6 provient du Ra D et des approximations de calcul.

Tableau I.

Temps en minutes	Nombres d'atomes			Nombres d'ions par secondes			Pour 100 rapporté à 30 min.
	Ra A	Ra B	Ra C	Ra A	Ra C	Σ(Ra + Ra C)	
0	2460	29 400	3 530	1 780.10³	494.10³	2 270.10³	141
5	780	27 400	6 330	565	886	1 450	90,0
10	244	24 600	8 449	177	1 180	1 360	84,5
15	76	20 900	10 400	55	1 460	1 520	94,4
20	24	18 300	11 000	17,4	1 540	1 560	96,5
25	7	16 100	11 300	5,1	1 580	1 590	98,7
30		14 300	11 500	1,4	1 610	1 610	100
35		12 400	11 000		1 540	1 540	95,6
40		10 900	10 500		1 470	1 470	91,3
45		9 590	10 100		1 410	1 410	87,6
60		6 480	8 210		1 150	1 150	71,4
75		4 390	7 000		980	980	54,4
90		2 970	4 850		675	675	42,2
120		1 360	2 570		360	360	22,4
180		286	538		75	75	4,7
240		60	148		20,7	21	1,2

Relation absolue entre le nombre des ions et la masse de substance initiale : 1,61.10⁶ ions par sec., mesurés 30 min. après le début, correspondent à 10^{12} atomes de radium comme substance initiale.

On a rapporté les mesures à la valeur correspon-

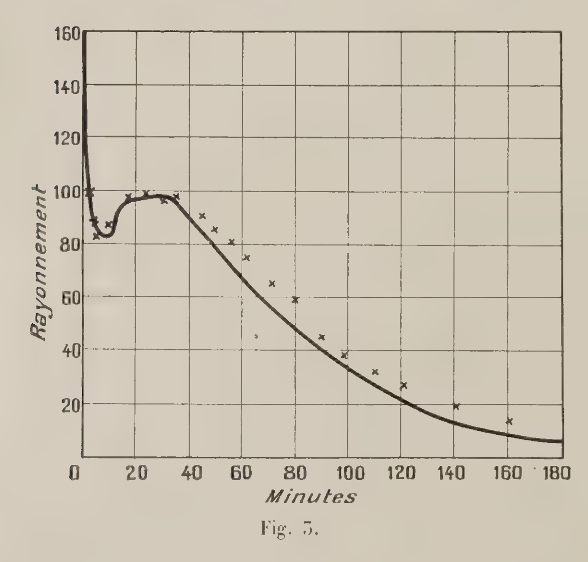


Fig. 3.

dant à 30 min. (v. dernière colonne), parce qu'ici la présence d'un maximum aplati fait qu'une petite erreur sur le temps est sans importance, alors que la valeur initiale pour $t = 0$ ne peut pas être trouvée expérimentalement et que les valeurs voisines sont incertaines à cause de la chute rapide de la courbe.

Pour la vérification expérimentale, on a utilisé une préparation du « Montan-Verkaufsamt » autrichien. La figure 3 donne, par comparaison, la courbe théorique et la courbe observée. L'accord est très satisfaisant au début et montre que dans les 15 premières minutes le Ra A joue encore un rôle décisif, ce qui ne serait pas le cas s'il y avait eu sublimation du Ra C en quantité notable. L'accord est moins bon vers la fin de la courbe. Ceci peut provenir d'une faible quantité de thorium comme impureté, la méthode de sublimation étant très sensible à cet égard (v. plus loin). En tout cas, l'écart ne peut provenir d'une sublimation de Ra C à côté de Ra B, car il devrait être alors en sens inverse.

Le tableau ci-dessous permet de calculer facilement le nombre d'ions qui, dans notre cas, provient de l'émanation seule, c'est-à-dire celui qu'on obtiendrait en construisant les courbes de désactivation à la façon ordinaire. Ce nombre est à notre valeur totale pour le premier instant de la mesure, où le Ra A est encore prépondérant, à peu près comme 1 est à 2 ; après 30 minutes, le rapport est tombé au-dessous de 1/20. La sensibilité est donc augmentée beaucoup déjà dans le cas du radium.

Thorium.

Dans le cas du thorium, les choses sont très simples. Il y a équilibre entre 10⁶ atomes de Th X, 122 000 atomes de Th B, 10 500 de Th C, et 168 atomes d'émanation ; le thorium A n'intervient pas à cause de sa rapide destruction. Si l'on tient compte encore des atomes d'émanation produits pendant les 4 minutes que dure la calcination, on obtient, en négligeant la décomposition, 700 atomes en tout, c'est-à-dire que si ces atomes se transformaient instantanément en Th B, cela ne ferait pour ce corps qu'un accroissement de 1 0/0. On peut donc négliger l'influence de l'émanation.

On obtient ainsi facilement le tableau suivant. Le nombre d'ions n'a pas besoin d'être déterminé ici à chaque instant, car, en valeur relative, il suit les variations du Th C, seul élément dont le rayonnement intervienne ici. Ces variations se calculent à partir de la quantité initiale du Th C et de la vitesse de transformation du Th B.

Tableau II.

Temps en minutes.	Nombre d'atomes de Th C	Pour 100 rapporté à 30 minutes.
0	10 500	100,7
15	10 480	100,5
30	10 430	100
60	10 280	98,5
90	10 070	96,5
120	9 520	94,5
180	9 840	89,5
240	8 770	84,0

Le rapport à la valeur de 30 minutes inscrit dans la dernière colonne, n'a été choisi ici que par conformité avec le cas du radium.

Pour la vérification expérimentale, on a employé

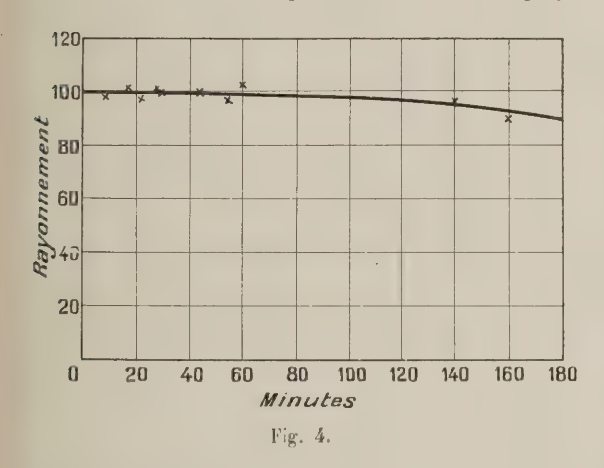


Fig. 4.

l'oxyde de thorium du commerce. La figure 4 montre la comparaison de la courbe expérimentale et de la courbe théorique. L'accord peut être regardé comme satisfaisant.

Comme relation absolue entre le nombre d'ions pour l'époque 30 minutes et la quantité initiale de substance, on trouve, par un calcul simple, que $0,562.10^6$ ions correspondent à 10^6 atomes de Th X. On tient compte, dans le calcul, de la décomposition du Th C, telle qu'elle a été établie par Marsden et Darwin [1].

La sensibilité de la méthode par rapport à celle de la simple extraction de l'émanation, est énormément accrue dans le cas du thorium. Même après un temps où le Th C sublimé n'intervient plus, peu après 240 minutes, la quantité de Th C produite par la seule décomposition de l'émanation, tombe au-dessous de 1/700 de celle qui est produite par sublimation (en admettant encore qu'on recueille sur les surfaces utiles tous les produits de désintégration de l'émanation). Au temps 30 min., l'avantage de la méthode de sublimation est environ 3 fois plus grand encore, car il subsiste un effet notable du Th C sublimé. Cet avantage ne fait que s'accroître pour des temps encore plus courts.

1. Marsden et Darwin, *Proc. Roy. Soc.*, **87** (1912) 17.

Actinium.

Avec l'actinium, la quantité d'émanation formée dans les 4 minutes que dure la calcination, joue un rôle un peu plus grand que pour le thorium. Nous en tiendrons donc compte dans le calcul exactement comme pour le radium, le calcul numérique étant très facilité par la disparition rapide de l'Act. A. 10^6 atomes d'Act. X, donnant de la sorte, à la fin des 4 minutes de calcination, c'est-à-dire 1 minute avant le début des mesures, 2310 atomes d'Act. B et 140 atomes d'Act. C. La table suivante est conçue comme celle du thorium.

Tableau III.

Temps en minutes.	Nombre d'atomes d'Act C	Pour 100 rapporté à $t = 30$ minutes.
0	139	172
5	129	160
10	118	146
20	97,4	121
30	80,6	100
40	66,4	82,3
60	45,3	56,2
50	25,5	31,5
120	14,3	17,7
180	4,5	5,6
240	1,4	1,7

Pour le contrôle expérimental, on s'est servi d'une préparation d'actinium de la fabrique de quinine de Brunswick. D'après les indications de l'usine, la préparation n'était pas absolument pure. La figure 5 contient les deux courbes théorique et expérimentale. L'accord n'est pas aussi bon qu'avec le thorium. La chute plus lente s'expliquerait de nouveau par un mélange de thorium en faible quantité, comme il résulte de l'identité de la courbe expérimentale avec la courbe théorique correspondant à 50 0/0 d'actinium et 10 0/0 de thorium.

Comme rapport absolu entre le nombre d'ions après 30 minutes et la substance de départ, on trouve, par un calcul simple, que 87 500 ions à la seconde cor-

respondent à 10^6 atomes d'actinium X dans la substance initiale.

La sensibilité de la méthode de sublimation pour déceler l'actinium est pour les temps supérieurs à 20 minutes après que l'actinium sublimé a disparu, environ 600 fois plus grande que la méthode par simple action de l'émanation emmagasinée, et dans les premiers instants de la mesure, où l'actinium sublimé

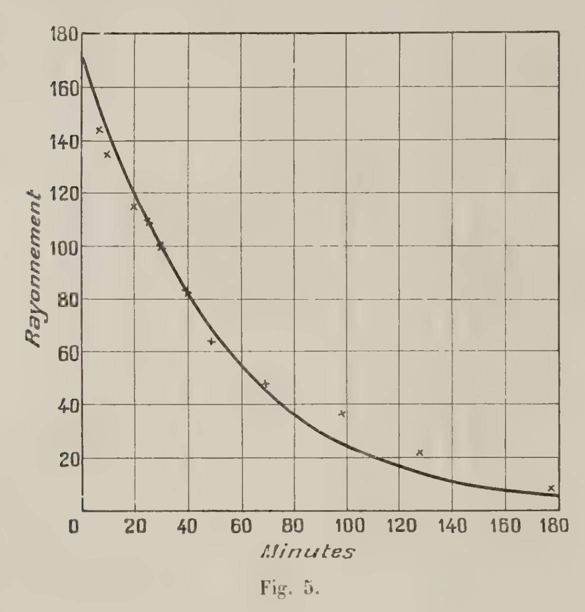


Fig. 5.

agit encore, la différence est encore plus grande. Si, par contre, comme il est plus naturel, on emploie pour former le dépôt actif la totalité de l'émanation formée et dégagée en 4 minutes, le rapport de sensibilité se déplacerait en faveur de la méthode d'émanation dans la proportion de 40 à 1 environ, de sorte qu'après 20 minutes, l'avantage de la méthode de sublimation ne serait plus que de 15 à 1.

Application de la méthode de sublimation aux boues minérales de Kreuznach.

Comme exemple d'application de la méthode de sublimation on a choisi l'analyse des boues de Kreuznach. Cette substance a déjà donné lieu à des observations étendues et qui remontent assez loin. En 1904, M. Aschoff a séparé de ces boues de grandes quantités de matières radioactives, et, en étudiant les courbes de désactivation, il a démontré la présence du thorium à côté du radium[1]. Ces résultats ont été étendus par MM. Elster et Geitel, qui ont isolé des boues de Kreuznach une substance qui présentait toutes les propriétés caractéristiques du radiothorium[2]. La présence de l'actinium dans les constituants solubles a aussi été rendue très vraisemblable par les recherches

1. K. Aschoff, Ueber die Rad. d. Kreuznachen Sölquellen, *Zeitsch. f. off. Chemie* 15, (1905).

2. Elster et Geitel, Beitr. z. Kenntniss d. Rad. des Thors. *Phys. Zeitsch.*, **7** (1906) 445.

de M. Aschoff[1]. Enfin, on possède pour les boues de Kreuznach une analyse exacte du radium par le procédé de l'émanomètre[2].

La boue bien séchée et finement pulvérisée a été pesée (2 gr.) et répartie sur les deux lames à calcination, puis traitée exactement de la manière qui a été décrite ci-dessus[3] pour l'étude des trois substances fondamentales. Les valeurs relatives sont portées dans la figure 6.

Le problème est maintenant de représenter les ordonnées de la courbe des boues comme somme des

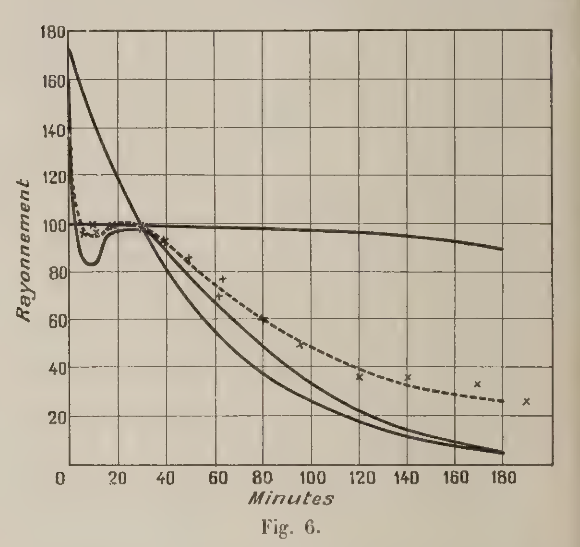


Fig. 6.

ordonnées des courbes fondamentales. Ce problème est facilité du fait qu'après un temps de mesure assez long, par exemple 240 minutes, toute l'activité provient essentiellement de la teneur en produits du thorium, de sorte qu'on peut facilement construire par régression la courbe du thorium contenu dans les boues et la déduire de la courbe globale. La courbe résiduelle, qu'il y a lieu de recalculer pour le temps 30 min., est alors la somme des courbes du radium et de l'actinium. Le rapport mutuel se détermine le mieux à l'aide des valeurs initiales (<30 minutes) où l'allure des courbes fondamentales est très différente. Comme résultat d'ensemble de cette décomposition on trouve que la courbe continue fournie par les boues à des ordonnées dues à la superposition de 65 pour 100 de radium, 25 pour 100 de thorium, et 10 pour 100 d'actinium. Comme on voit, l'accord avec les points trouvés expérimentalement est tout à fait satisfaisant. On peut voir là une preuve de l'exactitude des courbes fondamentales trouvées théoriquement.

1. K. Aschoff, *Zeitsch. f. of. Chemie*, **21**, (1906).

2. A. Becker et H. Holthusen, Ueber absol. Radiumbestimmungen mit dem Emanometer, Heidelberg, *Ak. d. Wien.* A, **6** (1913) 34.

3. Il est nécessaire de ne rien changer au temps de calcination ni à la forme du récipient de mesure si l'on veut employer les courbes trouvées ci-dessus pour faire une analyse quelconque.

Valeurs absolues des masses.

Si l'on rapproche l'analyse relative du rayonnement des boues avec la valeur absolue de l'ionisation trouvée au même instant, on peut calculer aussi la composition absolue des boues en produits radioactifs. Comme valeur absolue après la 30e minute on a trouvé une chute de tension de 1,57.10^4 volts à la seconde par tonne (10^6 g) de boue. Ceci correspond à une ionisation totale de 11,2.10^{12} par seconde, en tenant compte de ce que dans les mesures la moitié seulement des rayons intervient, l'autre moitié étant émise vers l'intérieur du métal. Au moyen de ce nombre absolu de la composition centésimale du rayonnement, du rapport entre l'ionisation totale et la masse initiale, enfin des données atomiques connues, on obtient le tableau suivant.

P. r tonne de boues.

Substance active.	Nombre d'ions (courbe de désactivation) $t=30$ minutes.	Nombre d'atomes de la substance.	Masse en grammes de la substance.
Radium. . . .	7,28.10^{12}	4,52.18^{18}	1.73.10^{-3}
Thorium X. . .	2,80.10^{12}	4,98.10^{12}	1.88.10^{-9}
Actinium X . .	1,12.10^{12}	12, 8.10^{12}	1,80 10^{-9}
	Σ 11,20.10^{12}		

Comparaison des résultats.

La valeur de ces résultats et par suite celle de la méthode de sublimation, comme aussi la justification des hypothèses faites, se déduisent du bon accord entre la valeur trouvée pour le radium et la teneur en radium des boues de Kreuznach déterminée par Becker et Holthusen au moyen de l'émanomètre (1,84 mg par tonne). Bien entendu, au point de vue quantitatif, c'est ce dernier nombre qui doit être admis.

Conclusion concernant les autres membres des séries radioactives.

Nos résultats ne se rapportent immédiatement qu'au radium, au Thorium X et à l'actinium X. Les substances mères correspondantes n'ont pas besoin de se trouver présentes puisque les boues constituent un dépôt fraîchement formé. Comme les substances commencent par être en solution, il n'y a pas de raison péremptoire pour remonter dans la série du radium plus haut que le radium lui-même. Dans la série de l'actinium nous arrivons jusqu'à ce corps lui-même, car l'actinium X et le radioactinium ont une durée de vie trop courte pour subsister dans leur substance mère en quantité appréciable pendant longtemps, par exemple pendant 6 mois. Mais la teneur absolue en actinium demeure ici indéterminée car on ignore la constante de transformation d l'actinium en radioactinium. Dans la série du thorium nous devons remonter au moins jusqu'au radiothorium. La présence du mésothorium I et II reste indéterminée et ne pourrait se décider que par un examen de boues partant sur une plus longue durée.

Une analyse semblable a été exécutée sur les boues actives de la source de Mondorf (Grand Duché du Luxembourg). On a trouvé par tonne : 1,08,10^{-5} g. Radium, 0,85.10^{-9} g. Thorium X, et 2,14.10^{-9} g. Actinium X. La teneur en radium a ici encore été contrôlée par une mesure à l'émanomètre et trouvée égale à 1,01.10^{-5} g. La composition des boues de Mondorf ressemble donc assez à celle des boues de Kreuznach, les valeurs absolues n'étant que 50 à 60 pour 100 de celles de Kreuznach. On peut conclure comme précédemment aux termes supérieurs de la série.

Résumé.

1. On indique une méthode relativement simple pour trouver même dans des substances faiblement actives les proportions de Radium, Thorium et Actinium avec une précision estimée à 20 pour 100.

2. Le principe du procédé repose sur la sublimation des dépôts actifs accumulés dans la substance sur une surface refroidie, dont on étudie ensuite la courbe de désactivation pour l'analyser en ses composantes relatives aux trois substances pures.

3. Les trois courbes fondamentales ont été calculées théoriquement et vérifiées par l'expérience. Les conditions expérimentales ont été réglées de façon à rendre ces trois courbes aussi caractéristiques et aussi différentes que possible (température de calcination 1150°, durée de calcination 4 minutes, durée totale 5 minutes).

4. L'activité obtenue par sublimation est comparée avec celle obtenue par l'émanation seule. Pour le radium, la sensibilité est accrue, pour le thorium et l'actinium elle devient d'un ordre de grandeur bien supérieur.

5. La méthode de sublimation a été appliquée à l'analyse des boues thermales de Kreuznach et donne par tonne

1,73 mg Radium.
1,88.10^{-6} mg Thorium X.
4,80.10^{-6} mg Actinium X.

6. La teneur en radium trouvée est en accord satisfaisant avec celle qui fournit la méthode de l'émanomètre (1,84 mg par tonne).

On fait des déductions touchant les termes d'ordre supérieur des trois séries radioactives présentes dans les boues étudiées.

[Manuscrit reçu le 25 avril 1914].

(Traduit par L. Bloch)

La transformation de l'énergie radiante en énergie chimique

Par S. C. LIND

[Laboratoire de chimie-physique de l'Université de Michigan.]

Dans un mémoire antérieur[1], l'auteur apportait quelques faits à l'appui de l'existence, dans les réactions gazeuses ayant lieu sous l'influence ionisante de certaines formes de l'énergie radiante, d'une équivalence électrochimique en rapport étroit avec les lois de Faraday relatives à l'effet chimique de l'électrolyse. Le nombre de ces faits a été depuis fortement augmenté et un mémoire complet a été récemment[2] publié établissant, par l'étude de huit réactions gazeuses et de trois réactions dans des systèmes liquides, que *le nombre N de couples d'ions, produits sous l'influence des rayons α, est approximativement égal au nombre M des molécules entrant en réaction.* Partant de ce principe établi expérimentalement, on essayait d'expliquer les écarts à la loi de Faraday que l'on observe toujours quand on compare numériquement l'effet chimique de la décharge dans les gaz et le courant passant par cette décharge. On trouve effectivement une action chimique trop grande pour les courants observés, dans certains cas plus de 1000 fois; par exemple, au lieu de 96 500 coulombs, il a paru que, dans certains cas, moins de 100 suffisaient à libérer une valence-gramme.

Au Congrès de Boston de 1912 (*loc. cit.*), l'auteur avait émis, pour rendre compte de cette grandeur excessive de l'effet chimique, l'hypothèse que le plus grand nombre des ions produits par choc se recombinent avant d'atteindre les électrodes, de sorte qu'ils ont produit leur effet chimique, tandis qu'ils ne contribuent en rien à la conduction du courant électrique. A l'appui de cela, il indiquait que l'on pouvait expliquer ainsi les résultats de Warburg[3] sur l'ozonisation produite par la décharge électrique dans l'oxygène.

Cette idée fut confirmée partiellement par les expériences de Krüger et Moeller[4] qui, en mesurant l'ionisation et l'ozonisation produites par les électrons émis par un tube de Tesla, ont exactement retrouvé l'équivalence observée par l'auteur dans le cas de l'ozonisation par les rayons α[5]. Naturellement les conditions expérimentales étaient fort différentes de celles de Warburg; mais leurs observations prouvaient tout au moins que les électrons de grande vitessse peuvent produire de l'ozone et que le nombre de molécules de ce dernier corps est égal au nombre de couples d'ions. Il semblerait par suite qu'il soit possible d'employer l'équation de Townsend[1] relative à l'ionisation par choc, pour calculer la quantité d'ozone formée par la décharge électrique; mais cette détermination ne paraît pas faisable avec les renseignements que l'on possède actuellement sur les conditions de l'ozonisation, à cause du manque de données précises sur les dimensions et les distances des électrodes.

C'est d'ailleurs, semble-t-il, plutôt une question de convention ou de commodité que de considérer cette équivalence de l'ionisation et de l'effet chimique comme une illustration de « l'application des lois de Faraday aux gaz ». A parler strict, les lois de Faraday ne s'appliquent qu'aux actions chimiques produites par le passage du courant et non aux réactions produites par la recombinaison des ions ne jouant aucun rôle dans la conduction. Par exemple, dans les cas d'un effet chimique produit par la décharge dans les gaz, parler de l'applicabilité des lois de Faraday pourrait pousser à de grandes confusions, de sorte que l'auteur trouve préférable de parler, dans le cas des gaz, d'une équivalence iono-chimique.

A la fin d'une revue générale des actions chimiques provoquées par la décharge silencieuse dans les gaz, Warburg[2] essaya de calculer *a priori* la quantité d'ozone que pourrait former en une heure un gramme de radium, dans l'hypothèse que l'ozonisation par le radium était due à un phénomène électrique de même nature que la décharge silencieuse. Ce calcul fut fait quelque temps avant les expériences de l'auteur sur l'ozonisation par les influences radioactives (*loc. cit.*), mais il sera bon, pour illustrer les principes que nous voulons établir, d'examiner les hypothèses de Warburg et de corriger son calcul en tenant compte des renseignements que nous possédons actuellement sur la formation radioactive de l'ozone.

Les hypothèses essentielles de Warburg, toutes deux mal fondées, étaient les suivantes :

1° Les quantités d'électricité entrant en expérience sont les charges transportées par les rayons α et β;

2° Le nombre de coulombs nécessaire à la forma-

1. *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **21** (1912) 187-184.
2. *Journ. Phys. Chem.*, **16** (1913) 564-613.
3. *Sitzber. Berlin Akad.*, (1903), (1904) 1228; *Ann. d. Phys.*, **20** (1906) 734-742; 751 et seq.
4. *Phys. Zeitschr.*, **13** (1912) 729 et 1040-1043.
5. *Monatshefte*, **322** 95-310; *Amer. Chem. Journ.*, **47** (1912) 395-415.

1. J. S. Townsend, *Theory of ionisation of Gases by Collision* (1910).
2. *Jahrbuch der Radioactivität und Electronk*, **6** (1909) 181-229.

tion sous l'influence du radium d'un équivalent d'ozone est le même que celui trouvé dans certaines conditions de décharge silencieuse.

En admettant 1150 g. d'ozone par ampère-heure, Warburg estimait à $66,5 \times 10^{-3}$ g. la quantité d'ozone produite dans une heure par un gramme de radium en équilibre radioactif.

La première hypothèse est loin d'être exacte, car, ainsi que l'auteur[1] l'a déjà montré, l'effet chimique résulte de l'action, non pas des charges transportées par les rayons eux-mêmes, mais de celles produites par les rayons sur leurs parcours, plus de 200 000 fois supérieures aux premières. Par suite, du fait de sa première hypothèse, l'estimation de Warburg se trouve trop basse. L'expérience ne confirme pas mieux la deuxième : au lieu d'un nombre très faible de coulombs par valence-gramme d'ozone, les travaux de l'auteur et ceux de Krueger et Moeller (*loc. cit.*) ont montré que le nombre normal était nécessaire. Cette seconde cause d'erreur agit dans les calculs de Warburg en sens inverse de la première, sans toutefois la compenser complètement : la valeur $66,5 \times 10^{-3}$ g par heure et par gramme de radium en équilibre est considérablement inférieure à celle — 0,72 g par heure — que je trouve[2] dans la supposition d'une molécule d'ozone par couple d'ions.

Il peut être intéressant de remarquer que les deux hypothèses de Warburg contiennent au fond la même erreur : *il faut considérer, non pas le nombre d'électrons atteignant les électrodes dans le tube à décharges ou le nombre des charges émises par le radium, mais l'ionisation produite par l'énergie radiante.* S'il n'y avait pas une si grande différence dans les masses matérielles associées à une même charge dans les électrons et dans les particules α, les deux hypothèses fausses de Warburg se seraient compensées et lui auraient donné un résultat exact.

Facteur de transformation de l'énergie radiante. — Dans ce qui précède, on a attiré l'attention exclusivement sur l'équivalence électrochimique dans les réactions gazeuses, comme indication de la façon dont se produisent les réactions. Mais ici, comme en électrochimie, se présente une autre question d'égale importance, la détermination du facteur de transformation de l'énergie rayonnante en énergie chimique.

Jusqu'à ces dernières années, on n'avait fait que peu de progrès dans cette voie : en photochimie spécialement, le problème s'était montré particulièrement décevant, à cause surtout de la difficulté de déterminer la quantité d'énergie lumineuse absorbée dans une réaction gazeuse. Ce n'est que récemment que Warburg[1], Weigert[2], et d'autres auteurs purent obtenir quelques nombres expérimentaux. Ainsi que le remarqua Warburg, un des principaux caractères des transformations photochimiques d'énergie semble être leur faible rendement, ce qu'il chercha à expliquer en imaginant une réaction intermédiaire, par exemple la décomposition directe des molécules en leurs atomes constituants, processus qui exigerait infiniment plus d'énergie que la réaction définitive, laquelle est entièrement de nature moléculaire. Si, comme nous allons le voir, les effets radioactifs suggèrent aussi l'idée d'une réaction intermédiaire exigeant une grande quantité d'énergie par l'existence d'un rendement diminué en proportion, il paraît cependant plus logique dans ce dernier cas de supposer que les corps intermédiaires sont ici les *ions* gazeux et non pas les atomes.

Le calcul du rendement pour les transformations se produisant sous les actions radioactives a été jusqu'ici basé sur les effets calorifiques des corps radioactifs ; il fut donc forcément limité aux cas pour lesquels on savait, tout au moins pour lesquels on supposait, que le système, siège des réactions — nécessairement un système liquide, — absorbait complètement les radiations. Les cas où une telle détermination avait été faite étaient seulement au nombre de deux : la décomposition de l'eau — où le rendement variait de 1 à 6 pour 100 — et celle de l'acide bromhydrique — où l'auteur avait trouvé un peu plus de 3 pour 100.

Une autre méthode[3], applicable à un grand nombre de réactions et non spéciale aux seuls liquides, se fonde sur le calcul de l'ionisation et de l'action chimique des ions, cette dernière déjà déterminée par l'auteur[4]. Soit i l'énergie radiante dépensée dans la production d'un couple d'ions [$5,5 \times 10^{-11}$ ergs pour l'air, d'après Rutherford[5], et sensiblement autant pour d'autres gaz]. Soit $a \left(=\frac{N}{M}\right)$ le nombre de cou-

1. *Journ. Phys. Chem.*, **16** (1912) 606.

2. Il n'est pas absolument établi que la formation d'une molécule d'ozone exige un seul couple d'ions, ou bien deux. Krueger et Moeller ont trouvé un seul couple pour les rayons de Lenard, résultat que l'auteur pensait avoir obtenu pour les rayons α ; mais il découvrit postérieurement qu'il y avait en réalité deux couples dans les cas de production maximum. (Cf. *Correction in Amer. Chem. Journ.* Mai 1913). L'électrolyse exige aussi deux couples.

On peut rappeler aussi que ce maximum théorique, 0,72 gr. d'ozone par gramme-heure de radium, ne peut jamais être atteint, car aucun dispositif expérimental ne permettra l'absorption complète des rayons par l'oxygène gazeux.

1. *Sitzb. der Berlin Akad.*, (1911) 746-754.

2. *Zeit. f. wiss. Photographie*, **11** (1912) 381-393.

3. Cette méthode doit conduire aux mêmes résultats que la première, car toutes deux dépendent de l'énergie cinétique des radiations, ainsi que Rutherford l'a montré pour les effets calorifiques dont la théorie rend exactement compte (*Radioactive Substances and their Transformations* (1913) 577.

4. *Journ. Phys. Chem.*, **16** (1912) 589.

5. *Radioactive Substances and their Transformations*, 158-159.

ples d'ions lié au changement chimique d'une seule molécule dans la réaction considérée; soit q la chaleur de réaction correspondante. L'énergie radiante dépensée dans la transformation d'une molécule étant ai, le facteur de transformation de l'énergie radiante en énergie chimique est

$$R = \frac{q}{ai} = \frac{Q}{aI}$$

Q et I étant la chaleur de réaction et l'énergie radiante rapportées à une molécule-gramme.

$$\left(\frac{Q}{q} = \frac{I}{i} = 6 \times 10^{23}\right).$$

Nous utiliserons les valeurs de a calculées par l'auteur[1] à partir de différentes sources à l'aide de la méthode du « parcours moyen ». Les valeurs de Q sont celles de Townsend. Le tableau suivant porte dans sa première colonne la réaction étudiée; dans la 2e, les valeurs correspondantes de a $\left(= \frac{N}{M}\right)$; dans la 3e, le nombre de valences-grammes qu'exigerait la loi de Faraday pour produire la même réaction par voie d'électrolyse; la 4e contient les valeurs de Q extraites des tables de Landolt; la dernière donne les valeurs de R, calculées à partir de la formule

$$R = \frac{Q}{aI}$$

Tableau I.

Réactions.	a	a'	Q en calories	Rendement pour 100
$H_2O = H_2 + O$	2,9	(2)	68,36	2,7
$CO_2 = CO + O$	2,86	(2)	67,7	2,6
$O_2 + O = O_3$	2,0	(2)	34,1	2,0
$HCl = H + Cl$	1,4	(1)	22,0	1,8
$NH_3 = H + 3H$	2,7	(3)	11.9	0,5
$HBr = H + Br$	0,43	(1)	8,4	2,2

a n'étant pas, à l'heure actuelle, connu avec précision, la même incertitude s'attache à R; les nombres précédents suffisent toutefois à montrer que les faibles rendements obtenus pour les réactions photochimiques et pour la décomposition de l'ammoniaque par la décharge silencieuse[2] s'observent encore dans les réactions produites sous l'influence des rayons α. On remarquera aussi que les valeurs de a s'approchent d'une façon surprenante des valeurs de a', relatives à l'action électrolytique ordinaire : quoiqu'il n'y ait aucune raison de penser que a et a' doivent être identiques, ainsi que l'a remarqué l'auteur[3], il semble finalement possible d'établir qu'il en est bien ainsi. La décomposition de l'eau, récemment[1] étudiée par Duane et Scheuer, semble donner pour a la valeur 1,5, d'où résulte pour R une valeur de 6 0/0.

1. *Journ. Phys. Chem.*, **16** (1912) 589; *Le Radium*, **9** (1912) 426-431.
2. 0,75 pour 100, d'après Pohl, *Ann. d. Phys.*, **21** (1906) 879-900.
3. *Journ. Phys. Chem.*, **16** (1912) 590-591.

Reste à voir quelles conclusions on peut tirer des rendements calculés plus haut. On peut, avec vraisemblance, tenir pour certain que les ions constituent les agents primaires de réaction sous l'influence des rayons α et que la valeur de a est ordinairement de l'ordre de 1 à 3. L'énergie ($5,5 \times 10^{-11}$ ergs) nécessaire pour former un couple d'ions étant plus grande que l'énergie finalement recueillie (pour une réaction où Q = 100 cal, q est de 6×10^{-12} ergs), le rendement de la transformation d'énergie par l'intermédiaire d'une ionisation est nécessairement faible. Par exemple, dans le cas théorique où $a = 1$ et Q = 100 cal, R serait d'environ 10 0/0; or, dans les cas étudiés, a est supérieur à 1 et Q inférieur à 100, ce qui contribue à réduire R jusqu'à 2 ou 3 0/0, et même moins. Faut-il alors admettre que les réactions chimiques produites par une autre forme d'énergie radiante et où on observe la même faiblesse de rendement ont lieu par l'intermédiaire d'un processus d'ionisation? Ce serait l'hypothèse de Warburg, à cela près que ce dernier supposait des atomes comme produits de transition. Il ne paraît pas prudent, toutefois, d'étendre trop loin dans cette voie l'hypothèse d'une ionisation. On admet en photochimie qu'il y a plutôt un effet de résonance dans l'action de la lumière, car son rendement semble bien supérieur à celui qui caractérise les actions produites par l'intermédiaire d'une ionisation. Une étude comparée de l'ionisation et de l'effet photochimique, dans l'ultraviolet principalement, est profondément désirable, mais offre de nombreuses difficultés pratiques.

Jusqu'ici nous avons seulement considéré les réactions endothermiques et, en fait, ce n'est que dans les transformations exigeant pour leur production une dépense d'énergie que l'on peut parler de rendement. Mais certaines réactions exothermiques ne se produisant pas spontanément à la température ordinaire s'effectuent sous une influence radioactive. Le fait que l'on retrouve dans ces réactions exothermiques sensiblement le même rapport $\frac{N}{M}$ que dans les endothermiques a été déjà interprété par l'auteur[2] comme l'indication qu'il n'y a pas là une influence catalytique et que l'énergie libre de ces systèmes ne joue dans la réaction qu'un rôle secondaire, peut-être même nul. Cela peut être rendu plus net au moyen du tableau 2, analogue au tableau 1 à cela près que R, — qui représente toujours le rapport de l'énergie chimique à l'énergie radiante, — n'est plus un rendement, puisque les deux espèces d'énergie agissent ici dans le même

1. *Le Radium.*, **10** (1913) 33-46.
2. *Journ. Phys. Chem*, **16** (1912) 611-613.

sens. Ce tableau montre que le rapport R qui atteint au maximum 10 0/0, se trouve dans trois réactions être du même ordre que les rendements donnés dans le tableau 1 pour les réactions endothermiques, indiquant ainsi que l'énergie chimique n'aide pas beaucoup à la réaction qui se produit surtout sous l'influence ionisante. A l'appui de cela vient le fait que les deux types de réaction suivent exactement la même équation cinétique[1] : c'est un type du premier ordre où la décroissance a lieu exactement comme pour l'émanation du radium : *cette loi tient non pas à ce que l'on a une réaction du premier ordre, mais au fait que l'absorption de l'énergie rayonnante est proportionnelle à la concentration dans le système gazeux, d'où il s'ensuit que la réaction qui se produit semble suivre une loi du premier ordre, alors que sa réalisation en tout point où elle a lieu est instantanée et qu'on a au fond une réaction d'ordre zéro, au sens cinétique.*

Tableau II

Réactions.	a	Q (calories)	Rendement pour 100
$H_2 + O = H_2O$	0,8	68,36	9,8
$2\,CO = CO_2 + C$	1,16	39	3,9
$N + H_3 = NH_3$	2,12	11,9	0,65
$H + Br = H\,Br$	2,0	8,1	0,5

Résumé.

1° On possède plusieurs preuves expérimentales à l'appui du principe de l'équivalence électrochimique dans les réactions gazeuses produites par des influences ionisantes extérieures.

2° L'emploi du terme « application des lois de Faraday aux réactions gazeuses » peut prêter à confusion, spécialement dans le cas des réactions produites par la décharge électrique, où le courant mesuré peut ne pas correspondre directement aux effets chimiques. Le terme « équivalence ionochimique » paraît préférable.

3° La quantité théorique maximum d'ozone que peut produire par heure un gramme de radium en équilibre est estimée à 0,72 g. On a discuté les hypothèses de Warburg et indiqué les sources d'erreur qui le conduisirent à une valeur trop basse.

4° On a indiqué une méthode permettant de calculer le rendement de la transformation d'énergie radiante en énergie chimique au moyen du rapport $\frac{N}{M}$.

5° Pour plusieurs réactions *endothermiques*, le rendement a, en moyenne, la valeur plutôt faible de 2 0/0, déjà trouvée pour des réactions produites par d'autres formes d'énergie radiante.

6° Le rapport de l'énergie chimique à l'énergie radiante, dans certaines réactions *exothermiques*, est du même ordre de grandeur, assez petit; cela indique que l'influence de l'énergie chimique libre dans ces réactions, produites sous des influences ionisantes extérieures, est d'importance très faible, si même elle se fait sentir.

[Manuscrit reçu le 15 mai 1914.]

(Traduit par A. Foch).

1. *Loc. cit.*, 594-596.

Recherches photométriques sur la résonance superficielle de la vapeur du sodium pour les raies D

Par L. DUNOYER et R. W. WOOD

[Laboratoire de M. Bouty, à la Sorbonne.]

Introduction.

On sait que la vapeur de sodium relativement froide est capable de réémettre les radiations D lorsque l'on concentre dans la vapeur la lumière émise par une source de ces radiations. C'est ce qu'a démontré l'un de nous[1] en 1905 en prenant comme source une flamme oxhydrique très riche en sodium dont on concentrait les rayons au centre d'un tube dans lequel on chauffait un petit fragment de ce métal. En même temps, on constatait que la lueur en forme de cône qui pénétrait dans le tube rétrogradait vers la paroi au fur et à mesure que la densité de la vapeur augmentait, jusqu'à ce qu'il ne restât plus qu'une mince couche lumineuse.

Dans les conditions où ce phénomène a été d'abord observé, il ne paraissait pas possible de l'utiliser pour des recherches ultérieures, tandis que l'étude de la fluorescence en volume de la vapeur de sodium semblait promettre une moisson beaucoup plus riche. Mais la manière de produire la résonance a été récemment perfectionnée d'une manière importante par l'un de nous[1] en employant :

1. R. W. Wood. *Phil. Mag.*, 10 (1905) 513.

1. L. Dunoyer. *Comptes Rendus*, 156 (1913) 423 ; *Journ. de Phys.* 4 (1914) 17.

1° De la vapeur de sodium pure;

2° Une flamme Bunsen très pauvre en sodium;

3° En formant l'image de la source non pas au centre du ballon, mais sur sa surface interne;

4° En utilisant, pour former cette image, un condenseur à peu près aplanétique et cependant de très grande ouverture.

Cette surface éclairée devient alors une source de radiation de résonance remarquablement brillante, d'épaisseur entièrement inobservable par la tranche et pouvant être utilisée pendant plusieurs heures avec la même ampoule. Après la mise au point des appareils nécessaires et de la technique convenable, il a donc été possible d'étudier avec succès des problèmes qui étaient restés jusque-là inabordables.

2. L'étude préliminaire des conditions nouvelles dans lesquelles était produit le phénomène de résonance superficielle avait montré que l'intensité de ce phénomène varie beaucoup avec la richesse en sodium de la flamme excitatrice. Ainsi, il est immédiatement visible que l'intensité de la résonance superficielle est relativement plus faible, lorsque l'on emploie comme source excitatrice une flamme très riche en sodium (celle par exemple du bec Meker sur la grille duquel on a placé un morceau de chlorure fondu) que si la flamme excitatrice est très pauvre en sodium et très peu lumineuse. De même, on voit s'illuminer tout entier un ballon contenant du sodium pur dont on chauffe les parois avec un brûleur Bunsen, pour peu qu'il y ait dans l'air de la salle quelques poussières, colorant à peine cette flamme en jaune; ce phénomène est au contraire invisible si l'on se sert d'une flamme très riche en sodium.

3. Les expériences en question ont donc montré que la plus grande partie de la lumière émise par une flamme sodée servant à exciter la résonance de la vapeur est perdue pour la production de ce phénomène. L'éclat de la source, vue à travers la vapeur, n'est pas sensiblement diminué, bien que les couches superficielles résonnent énergiquement. On en pouvait conclure : 1° que seule une région étroitement délimitée, au centre des raies D, était capable de provoquer le phénomène de résonance observé; 2° que l'augmentation de l'éclat de la flamme, corrélative de son enrichissement en sel marin, était due à peu près uniquement à son élargissement, l'énergie des régions centrales, dans les raies D, n'augmentant nullement en proportion.

Nous nous sommes proposé, dans le présent travail :

1° De mesurer par photométrie l'intensité relative de la résonance superficielle par rapport à celle d'une surface blanche éclairée de la même façon;

2° De voir dans quelle mesure et pour quel domaine de longueurs d'onde le rendement lumineux des résonateurs moléculaires (ou atomiques) pouvait être considéré comme égal à l'unité;

3° D'utiliser le nouveau phénomène de résonance pour obtenir des indications sur la largeur maxima des raies D lumineuses.

Dispositif expérimental.

4. Production du phénomène de résonance. — Pour produire le phénomène de résonance superficielle, nous avons employé les appareils mêmes qui avaient déjà servi à l'un de nous pour les premières observations rappelées ci-dessus; on en trouvera la description complète dans le mémoire cité.

La source de lumière était généralement[1] la flamme d'un brûleur Meker entourée d'une cheminée dans laquelle était pratiquée une fenêtre rectangulaire de dimensions variables. Les orifices inférieurs du brûleur avaient été obturés avec de petits bouchons sauf un sur lequel était soudé un tube pour l'alimentation en air.

Cet air provenait d'une canalisation urbaine d'air comprimé et traversait un pulvérisateur contenant la solution saline. On pouvait, sans interrompre le courant d'air, vider le pulvérisateur de la solution qu'il contenait et le remplacer par une autre. Il suffisait pour cela d'introduire par une tubulure réservée à cet effet, un petit tube de caoutchouc qui permettait de siphonner le liquide; on versait ensuite par la même tubulure du liquide nouveau et on la fermait avec un bouchon.

Les solutions salines employées provenaient d'une liqueur mère contenant 300 grammes de chlorure de sodium par litre, c'est-à-dire à peu près saturée. On étendait ensuite cette solution au titre voulu. Les concentrations que nous avons employées ont été de 1/32, 1/64, 1/128, 1/256, 1/512, 1/1024, 1/2048, 1/4096, 1/8192, 1/16384, en représentant par l'unité la concentration de la solution mère.

L'image de la fenêtre pratiquée dans le tube métallique qui entourait la flamme était formée sur la paroi du ballon contenant la vapeur de sodium au moyen du condenseur semi-aplanétique qui a déjà été décrit et utilisé par l'un de nous[2]. Il est constitué par deux groupes symétriques de lentilles. Chaque groupe comprend un ménisque aplanétique et une lentille biconvexe d'aberration minima pour un faisceau parallèle à l'axe. La source lumineuse est placée au point d'aberration négative maxima pour le ménisque apla-

1. Nous avons fait aussi quelques essais avec un tube de fer, terminé par une glace, muni d'une électrode axiale et dans lequel la décharge d'une batterie d'accumulateurs passait, à travers de la vapeur de sodium, entre le tube et l'électrode (dispositif déjà employé antérieurement par Wood); mais les propriétés excitatrices de la lumière fournie par la décharge sont excessivement variables; aussi les essais n'ont-ils pas été poursuivis.

2. L. Dunoyer. *Journ. de Phys.* 3 (1913) 468.

nétique; la lentille bi-convexe transforme le faisceau qui sort du ménisque en un faisceau parallèle à l'axe; l'aberration sphérique totale (qui pourrait être rigoureusement supprimée avec un nombre suffisant de ménisques aplanétiques) ne correspond qu'à la *différence* entre l'aberration *positive* de la lentille bi-convexe et l'aberration *négative* du ménisque aplanétique. Le deuxième groupe de lentilles reçoit le faisceau parallèle ainsi obtenu et le fait converger sur la paroi du ballon en une image égale à l'objet.

Le condenseur qui a servi avait un diamètre de 11 centimètres et une distance focale d'à peu près 12 centimètres. En réalité la source était placée à 25 centimètres environ du premier ménisque. L'ouverture utilisée était donc considérable, l'image extrêmement lumineuse et pourtant d'une netteté de contours satisfaisante.

Les petits ballons utilisés pour contenir la vapeur de sodium, identiques à ceux qui avaient déjà servi pour les premières expériences, étaient en verre de Thuringe; ils avaient un diamètre de 5 à 6 centimètres. Munis d'une tubulure avec étranglement capillaire pour introduire une parcelle de sodium pur, ils étaient scellés sur la canalisation d'une pompe Gaëde à mercure, parfaitement vidés et chauffés à 2, 3 ou 4 reprises sur le vide, pendant 5 minutes chaque fois, à une température aussi haute que possible, très voisine du ramollissement du verre. Le sodium était ensuite distillé dans le ballon, la tubulure scellée et séparée, puis le ballon lui-même scellé et séparé de la pompe.

Il était alors placé dans l'orifice d'un four à air chaud, en terre réfractaire, décrit dans le mémoire déjà cité. Ce four était disposé de manière à donner une

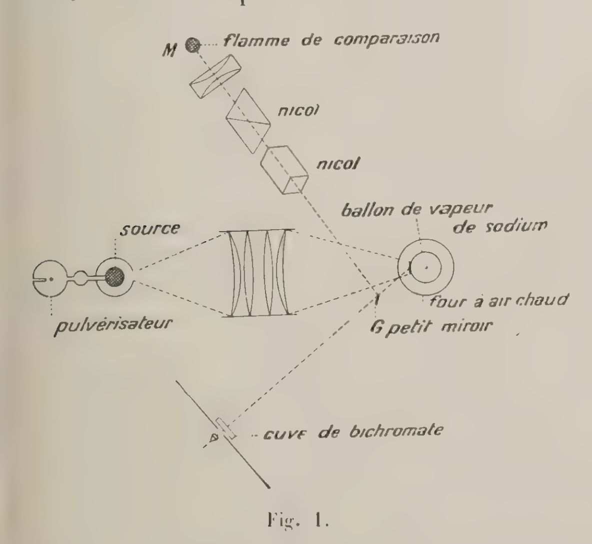


Fig. 1.

température à peu près uniforme dans le volume occupé par le ballon, facilement réglable et pouvant atteindre 400°.

L'ensemble du montage est représenté sur la figure 1.

5. Appareil photométrique. — Cette figure montre aussi le dispositif photométrique que nous avons employé. Il s'agissait de comparer l'intensité de la source lumineuse constituée par l'image de résonance superficielle et celle d'une surface parfaitement blanche et parfaitement diffusante éclairée de la même façon. Pour avoir une source parfaitement blanche et diffusante, il suffit de faire brûler au-dessous du ballon tenu à la main quelques centimètres de ruban de magnésium, en protégeant un des hémisphères au moyen d'une feuille de papier appliquée le long de l'équateur. La fumée d'oxyde qui se dégage produit sur le verre un dépôt assez adhérent, beaucoup plus que le noir de fumée, d'une extrême blancheur et absolument mat. On retire soigneusement la feuille de papier et l'on obtient ainsi sur le ballon une démarcation parfaitement nette entre une région transparente et une région blanche et mate.

On dispose le ballon à l'orifice du four de manière que l'image de la source de lumière se forme en partie sur la surface blanche, en partie sur la paroi transparente. Il ne reste plus qu'à comparer les intensités des deux parties de cette image, lorsque le ballon est chaud.

Un brûleur Meker sur la grille duquel on a placé des fragments de sel marin est allumé en M devant un condenseur ordinaire qui rend sensiblement parallèle la lumière qu'il en reçoit. Cette lumière traverse 2 grands nicols dont l'un reste fixe et dont l'autre peut tourner d'angles connus par lecture sur un cercle divisé. La lumière tombe ensuite sur un petit miroir de verre G, utilisé par la face argentée, qui la renvoie à l'œil de l'observateur.

Celui-ci regarde à travers un trou O percé dans une feuille de papier noir et voit à la fois, si le petit miroir G est convenablement réglé, l'image de résonance et la surface du miroir G éclairée par le brûleur M à travers les nicols. En faisant tourner le nicol mobile d'un angle convenable, on peut rendre l'éclat apparent du miroir égal, soit à l'image de résonance superficielle, soit à la surface de magnésie éclairée. Si les angles de rotation du nicol comptés à partir de la position d'extinction sont successivement α et α', on a, en désignant par I et I' les intensités correspondant à la magnésie et à la résonance,

$$\frac{I'}{I} = \frac{\sin^2\alpha'}{\sin^2\alpha}.$$

Pour que la mesure photométrique soit aussi aisée et précise que possible, il est nécessaire qu'aucune ligne de démarcation ayant une épaisseur visible ne paraisse séparer la surface du petit miroir de l'image superficielle étudiée. Il suffit pour cela que le bord du petit miroir soit parfaitement net et tranchant. Le plus simple, pour le préparer, est d'argenter un morceau de glace épaisse et de provoquer des éclats sur les arêtes de cette glace. On trouve facilement parmi

ces éclats un petit morceau très tranchant et dont la surface argentée soit intacte. Le petit miroir ainsi obtenu est fixé avec un ciment au silicate de soude et à la craie sur une baguette de verre qui lui sert de support. Enfin, pour éliminer les causes d'erreurs qui

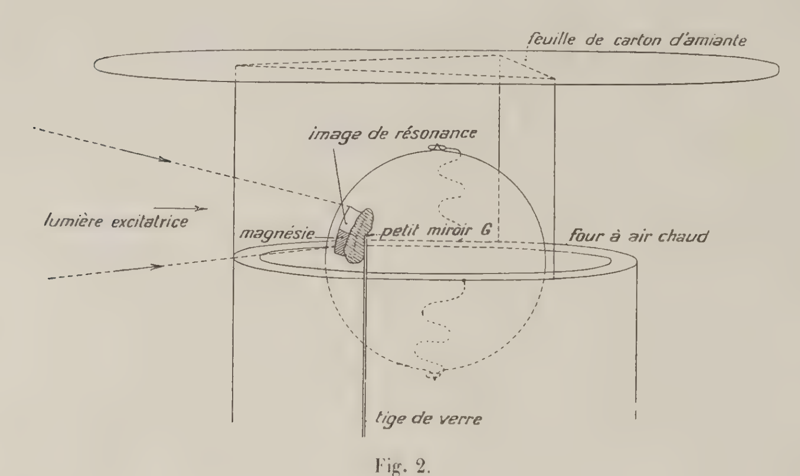


Fig. 2.

pourraient provenir de la lumière bleue émise par la flamme des brûleurs Meker, on met devant le trou par lequel on observe une petite cuve contenant une solution de bichromate de potassium.

La figure 2 montre le ballon mis en place dans le

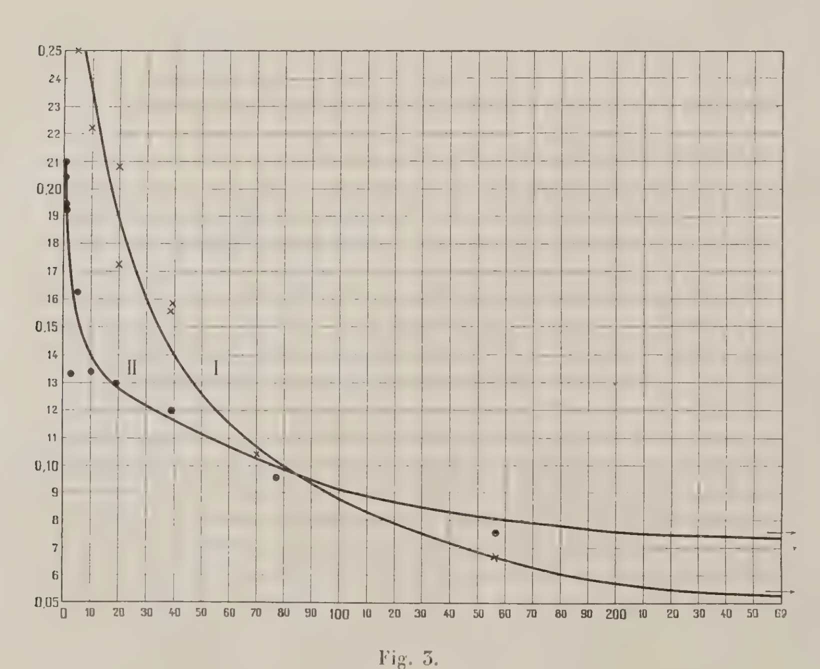


Fig. 3.

four et le petit miroir G recouvrant partiellement en projection l'image de la source excitatrice sur la paroi du ballon; la partie inférieure de cette image est formée sur la magnésie et la partie supérieure sur la paroi transparente; c'est là que le phénomène de résonance se produit.

Résultats.

6. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes I et II de la figure 3. On a porté en abscisses les concentrations salines en prenant la concentration de la liqueur mère comme égale à 10.000. Les ordonnées sont égales au rapport $\frac{I'}{I}$ (diminué de 0,05), c'est-à-dire à l'intensité de la lumière émise par résonance superficielle comparée à celle de la lumière émise par la couche blanche et diffusante de magnésie, éclairée de la même façon.

La courbe I se rapporte à un ballon neuf servant pour la première fois. La courbe II est relative au même ballon, mais déjà légèrement bruni par les premières heures de chauffage pendant les mesures précédentes. Les deux courbes correspondent à la même température d'environ 350°, mesurée avec un thermomètre à mercure placé au contact de l'ampoule devant l'image de résonance.

On voit que, dans les deux cas, l'intensité relative du phénomène de résonance diminue constamment quand la concentration augmente. La flèche marquée à l'extrémité droite de chaque courbe correspond en effet à l'ordonnée du point relatif à une concentration 32 fois plus faible que celle de la liqueur mère, c'est-à-dire au point d'abscisse $1/32.10^4 = 312$. Il a paru inutile de continuer les mesures pour de plus grandes concentrations. Il eût d'ailleurs été nécessaire pour cela de faire usage d'une source de comparaison plus intense, car l'image formée par le condenseur aplanétique sur la magnésie prenait une intensité plus grande que celle du petit miroir G éclairé par le faisceau parallèle provenant du brûleur de comparaison M, sur la grille duquel des fragments de sel marin avaient été placés.

Le fait que la courbe relative au ballon bruni soit située au-dessus de celle relative au ballon neuf pour les fortes concentrations s'explique assez bien, si l'on admet que la couche brune qui recouvre intérieurement la paroi diffuse un peu la lumière. Cette lumière

diffusée s'ajoute à la lumière de résonance pour en augmenter l'intensité relative par rapport à celle de la magnésie éclairée et son importance est évidemment d'autant plus grande que la concentration est plus forte. Le fait qu'au contraire, pour les faibles concentrations, la courbe du ballon neuf est notablement au-dessus de l'autre, est facilement explicable en raison de l'absorption que subissent : 1° la lumière excitatrice pour traverser la couche brune et parvenir jusqu'à la vapeur; 2° la lumière de résonance pour suivre le chemin inverse. Des expériences antérieures nous ont du reste montré que cette couche brune absorbe énergiquement non seulement le violet et le bleu, mais même le vert et notablement le jaune. Au fur et à mesure qu'elle devient plus foncée, elle devient aussi plus rouge et finit même par fonctionner presque exclusivement comme un écran rouge foncé. Cela explique donc bien l'écart indiqué entre les deux courbes pour les faibles concentrations.

Il y a d'ailleurs lieu de noter que plus la concentration est faible, plus les mesures sont difficiles, car si l'intensité *relative* de la résonance superficielle augmente rapidement, son intensité *absolue* diminue et l'égalité des éclairements devient extrêmement difficile à discerner. C'est pour cela qu'on ne peut accorder qu'une valeur d'indication à un résultat que nous avons obtenu en utilisant comme source excitatrice une flamme où la présence du sodium était à peine perceptible; nous avons estimé, dans ce cas, un rapport d'intensité égal à 1/3.

Les résultats précédemment obtenus sont en accord avec celui qui avait déjà été trouvé par l'un de nous par d'autres procédés[1].

Deux procédés différents avaient donné un rapport d'intensité valant de 1/13 à 1/15, ou de 0,077 à 0,055, entre la résonance superficielle et une surface blanche diffusante (feuille de papier). Or, si l'on veut obtenir une image de résonance d'intensité absolue convenable pour l'observation aisée de ce phénomène, il faut employer des solutions dont la concentration est d'environ 1/50 de celle de la liqueur mère; les courbes nous donnent précisément pour cette concentration une intensité relative égale à 0,076 ou 0,057 suivant celle que l'on consulte.

Ajoutons que l'une des principales causes d'incertitude dans ces mesures photométriques provient de la difficulté de maintenir rigoureusement constante la vitesse du courant d'air alimentant le pulvérisateur. L'intensité de la flamme excitatrice dépend beaucoup de ce courant d'air. D'une manière générale, il a été constamment réglé de manière à donner le maximum d'intensité à l'image de résonance superficielle. Dans le cas où de légères variations ont pu se produire au cours de nos mesures, nous avons admis que les variations corrélatives d'intensité des deux parties de l'image formée sur la paroi du ballon, l'une illuminant la magnésie et l'autre la vapeur, étaient proportionnelles. De curieux phénomènes que nous avons récemment découverts, et dont nous parlerons dans un autre mémoire[1], pourraient donner à penser que cette hypothèse n'est pas pleinement justifiée en ce sens que la résonance superficielle ne varierait pas de la même façon avec l'intensité de la flamme éclairante pour les deux raies D.

De nouvelles mesures photométriques, visant à plus de précision que les nôtres, exigeraient donc un dispositif propre à maintenir rigoureusement constante la vitesse du courant d'air.

Rendement des résonateurs dans le domaine d'excitation. Résonance superficielle secondaire.

7. Il résulte des expériences précédentes que seules les régions centrales des raies D émises par la flamme sont propres à exciter la résonance. Il est fort important de savoir si, dans ce domaine d'excitation efficace, le rendement des résonateurs moléculaires est ou non égal à 1, c'est-à-dire si chacun d'eux émet, dans toutes les directions, une quantité d'énergie rayonnante égale à celle qu'il intercepte dans l'onde incidente.

S'il en est ainsi, l'image de résonance superficielle doit renvoyer dans toutes les directions de la demi-sphère antérieure à la paroi une quantité de lumière égale à celle qu'elle reçoit du faisceau excitateur. Cette couche, infiniment mince, fonctionne en réalité comme si elle était infiniment épaisse. Or, si la paroi du ballon était recouverte d'une couche parfaitement blanche, mate et infiniment épaisse, cette couche diffuserait d'une manière complète, du côté antérieur, la lumière qu'elle recevrait. La question revient donc à savoir si la couche dans laquelle se produit la résonance superficielle se comporte ou non comme un diffuseur parfait de rendement égal à 1 dans le domaine des longueurs d'onde où la résonance est efficacement excitée.

8. Nous avons fait, pour résoudre cette question, une expérience spéciale qui consiste à prendre comme source de lumière l'image de résonance superficielle elle-même. C'est une application du principe mis en œuvre par l'un de nous[2] dans ce qu'il a appelé, pour la vapeur de mercure, une lampe de résonance. La lumière qui émane de l'image de résonance superficielle est recueillie sur un miroir concave de grande ouverture constitué, en réalité, par une lentille biconvexe de 8 centimètres de diamètre environ et de 18 centimètres de distance focale, argentée sur sa

1. L. Dunoyer, *Jour. de Phys.* **4** (1914) 17.

1. R. W. Wood et L. Dunoyer. *Le Radium*, p. 11 (1914) 122.
2. R. W. Wood, *Phil. Mag.* **23** (1912) 689.

face postérieure. Ce miroir, travaillant sous une ouverture voisine de 90°, fait converger sur la paroi du ballon les rayons provenant de l'image de résonance superficielle primaire. A l'endroit où ces rayons convergent, on voit apparaître une *résonance superficielle secondaire,* tout à fait analogue à l'image primaire, mais naturellement moins intense. C'est la résonance excitée par les longueurs d'onde mêmes de la région spectrale pour laquelle la résonance primaire se produit. Il faut, toutefois, avoir soin d'orienter le miroir concave et de placer l'œil de manière qu'ils ne reçoivent pas de lumière réfléchie régulièrement par le verre de la paroi du ballon.

9. Pour étudier le rendement des résonateurs sous l'excitation de la lumière de résonance primaire ainsi utilisée, on emploie le même artifice que pour l'étude de la résonance primaire elle-même. On forme une petite tache de magnésie dans la région de la paroi du ballon où l'on fait apparaître la résonance secondaire. L'image de la résonance primaire formée par le miroir se projette en partie sur la paroi transparente où elle provoque la résonance secondaire et en partie sur la magnésie ; de sorte que l'on peut aisément comparer les intensités de ces deux plages contiguës.



Fig. 4.

Les figures 4 et 5 sont les reproductions de photographies prises lorsque la tache de magnésie, en forme de triangle, et la paroi qui l'environne sont éclairées par la lumière de la flamme (résonance primaire, fig. 4) ou bien par la lumière qu'émet l'image de résonance primaire (résonance secondaire, fig. 5). Le temps de pose est naturellement beaucoup plus grand dans ce dernier cas. Au centre du triangle on avait superposé à la magnésie une petite tache de noir de fumée, destinée à préciser la position du triangle dans le cas de la résonance secondaire. On constate en effet que, dans ce cas, le contour du triangle est à peu près invisible, au moins du côté où l'on n'aperçoit pas une fine raie noire. La cause de cette raie noire est facile à expliquer. La couche de magnésie fait ombre sur la vapeur ; en raison de l'épaisseur, pourtant faible, de la paroi de verre et de l'obliquité sous laquelle on est obligé de recevoir les rayons dans l'appareil photographique pour éliminer la lumière régulièrement réfléchie par la paroi, cette ombre est visible entre le bord de l'écran de magnésie et celui de la région environnante où se produit la résonance secondaire.

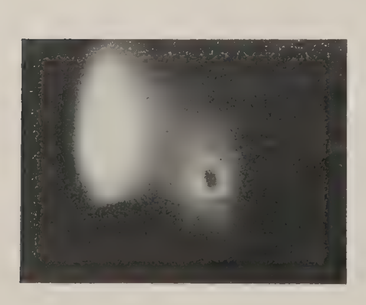


Fig. 5.

Il résulte de cette expérience que, *dans la région spectrale qui est propre à exciter la résonance superficielle, le rendement des résonateurs est égal à l'unité,* c'est-à-dire qu'ils renvoient toute la lumière excitatrice qu'ils reçoivent en la diffusant du côté d'où elle leur vient.

Largeur des raies de résonance.

10. En résumé, il est donc établi :

1° Que la lumière diffusée par le phénomène de résonance superficielle ne représente qu'une fraction, au plus égale au quart, de la lumière qui sert à la provoquer, lorsque cette lumière est fournie par une flamme colorée ;

2° Qu'au contraire la proportion de lumière diffusée est égale à l'unité lorsque la lumière excitatrice provient du phénomène de résonance lui-même.

Il découle évidemment de là : 1° que les raies émises par la flamme, même lorsqu'elle est excessivement peu chargée, ont une largeur finie, ce que l'on savait déjà depuis les travaux de M. Gouy[1] et ce qui a été considérablement précisé par des découvertes ultérieures ; 2° que les parties centrales de ces raies ont seules le pouvoir de provoquer la résonance superficielle, dans les conditions où nous avons opéré.

On comprend facilement, d'après cela, la manière dont varie l'intensité de la résonance superficielle avec la richesse de la flamme éclairante. Dans le travail cité, M. Gouy a montré que l'on pouvait obtenir la loi de variation de l'éclat de la flamme avec la quantité q de vapeur métallique qu'elle contient, en mesurant le rapport par lequel est multiplié l'éclat de la flamme quand on double son épaisseur. Cette méthode conduit à admettre que si la densité de la vapeur augmente, l'accroissement d'intensité se fait d'abord pour toutes les radiations comprises dans le petit domaine spectral qui constitue la raie. Mais lorsque la densité de la vapeur a atteint une certaine valeur, l'intensité de la région centrale ne s'accroît plus. A partir de ce moment, l'augmentation d'éclat, qui peut être encore de 14 fois, lorsque la quantité q devient 250 fois plus grande, se fait uniquement par l'élargissement de la raie (ou des raies puisqu'il s'agit du doublet D).

1 Gouy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, **18** (1879) 75.

Dans ces conditions, il est clair que l'intensité de la résonance superficielle, proportionnelle à l'intensité d'une région étroite, au centre des raies, doit constamment diminuer relativement à l'intensité totale des raies, à partir du moment où l'intensité de cette région centrale devient elle-même constante.

11. Pour aller plus loin et déterminer d'une manière plus précise l'intervalle des longueurs d'onde qui provoquent la résonance, il faudrait connaître la répartition de l'énergie dans la région spectrale qui comprend les raies D, la mesure de cette répartition étant faite sur les flammes même utilisées pour l'étude de la résonance ou sur des flammes chargées de quantité égale de vapeur métallique. En effet, la courbe de répartition étant une fois tracée (la figure 6 dessine sa forme supposée dans le cas d'une raie unique), l'intensité totale émise par la flamme serait égale à l'aire comprise entre cette courbe et l'axe des abscisses ; pour obtenir l'intervalle des longueurs d'ondes provoquant la résonance, il suffirait, pour une première approximation, de tracer de part et d'autre de l'ordonnée maxima deux ordonnées délimitant entre elles, la courbe et l'axe des abscisses une aire dont le rapport à l'aire totale fût égale au rapport de l'intensité de la résonance superficielle à celle de la surface blanche de magnésie éclairée de la même façon, rapport donné par les courbes de la figure 3.

Nous n'avons pas fait ces déterminations qui nécessitent la mise en œuvre d'appareils dont nous ne disposions pas ; les seules mesures de ce genre actuellement existantes, à notre connaissance du moins, sont celles de Brotherus [1]. Elles mettent en évidence l'existence d'un minimum d'intensité au centre de chacune des raies, et, dans les limites où l'auteur a fait varier la quantité de vapeur métallique présente dans la flamme, l'intensité correspondant à ce minimum est très sensiblement constante. On pourrait donc admettre que la largeur qu'il est possible d'assigner au minimum correspond à l'intervalle des longueurs d'onde qui provoquent la résonance.

On trouverait ainsi que cet intervalle aurait une largeur de 0,14 Å, soit le 20e à peu près de la largeur totale de chacune des raies.

12. Mais cette limite est certainement encore beaucoup trop élevée, car il résulte des mesures interférentielles de MM. Fabry et Buisson [2] que la largeur de chacune des raies D émises par une flamme pauvre en sodium est de 0,08 Å. D'après toutes les expériences qui précèdent, effectuées même avec des flammes aussi pauvres que possible, lesquelles ont donné un rapport d'intensité égal à 1/4, la largeur des raies de résonance doit être encore plus faible. La grande largeur du minimum central observé par Brotherus provient de ce que les flammes les moins riches avec lesquelles il a opéré étaient encore des flammes extrêmement chargées et lumineuses. La méthode qu'il a employée exigeait, en effet, une grande dispersion et, par suite, une intensité lumineuse considérable pour éviter des poses photographiques trop longues (réseau de Rowland de 14000 traits au pouce employé dans le second ordre avec un objectif de 5 mètres de distance focale ; l'image des raies fournies par cet objectif étant encore agrandie 2 fois et demie au moyen d'un objectif photographique).

Les observations de Brotherus, bien que seules à nous donner des courbes de répartition de l'intensité dans les raies D, ne sont donc pas utilisables pour nous. Mais nous pourrons obtenir une largeur approchée des raies de résonance en nous appuyant sur les expériences de MM. Fabry et Buisson rappelées ci-dessus.

13. L'interprétation de ces expériences suppose connue, et elles vérifient par leurs conclusions, la loi de répartition de l'énergie dans les raies spectrales que fournit la théorie cinétique des gaz. Si on appelle x la différence des longueurs d'onde entre le centre de la raie et un point du domaine spectral qui la constitue, on obtiendra l'énergie contenue dans l'intervalle $x, x+dx$ en multipliant dx par l'ordonnée y de la courbe de répartition (fig. 6),

$$y = Ce^{-kx^2} \qquad (1)$$

Les quantités C et k sont des constantes qui caractérisent l'intensité totale et ce que l'on peut appeler la largeur de la raie. Cette largeur 2ε est définie par la condition que l'intensité qui correspond au bord de la raie, c'est-à-dire à l'abscisse ε, soit égale à la moitié de l'intensité au centre (BD = OP : 2). On a donc :

$$\frac{1}{2} = \frac{Ce^{-k\varepsilon^2}}{C}$$

ou

$$e^{k\varepsilon^2} = 2$$

ou encore :

$$\sqrt{k}\,\varepsilon = \sqrt{\text{Log } 2} \qquad (2)$$

La racine carrée de la constante k est donc inversement proportionnelle à la largeur de la raie. Quant à la quantité C elle est donnée par l'intensité totale de la raie qui est

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} Ce^{-kx^2}dx = C\frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{k}}$$

Pour appliquer ces formules à la détermination de la largeur des raies de résonance, nous supposerons que la constante k est la même pour les deux raies D, et que la résonance superficielle se produit aussi

1. Brotherus, *Ann. der Phys.* **38** (1912) 397. L'auteur, qui emploie des dispositifs presque identiques à ceux dont M. Gouy a fait connaître les avantages, semble ignorer totalement les recherches de ce dernier, de 33 ans antérieures.
2. Ch. Fabry et Buisson, *Journ. de Phys.* **2** (1912) 442.

pour elles deux de la même manière, de telle sorte que l'existence des deux raies D n'a pour effet que de multiplier par un même facteur, proportionnel à la somme des coefficients qui correspondent à chacune des

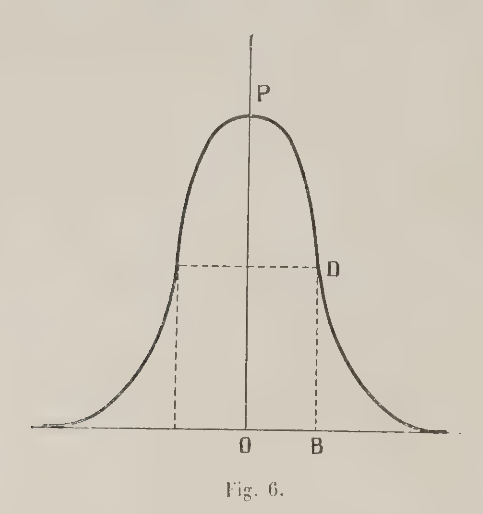


Fig. 6.

raies, l'intensité totale émise par l'écran de magnésie éclairé et la résonance superficielle. Avec ces hypothèses, qui ne peuvent être extrêmement éloignées de la vérité, on peut traiter ce problème comme s'il s'agissait d'une raie unique.

Soit alors x_1 la distance en longueurs d'onde du centre de chacune des raies D au bord de la raie de résonance correspondante. L'intensité I' de l'ensemble des raies de résonance sera donnée par la formule

$$I' = \int_{-x_1}^{+x_1} Ce^{-kx^2}dx = \frac{2\,C}{\sqrt{k}} \int_0^{\sqrt{k}x_1} e^{-u^2}\,du$$

L'intensité relative de la résonance superficielle, égale au rapport $\frac{I'}{I}$ et numériquement déterminée par les courbes de la figure (3), vérifiera donc la formule

$$\frac{I'}{I} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{k}x_1} e^{-u^2}\,du$$

Des tables de la fonction $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{u} e^{-u^2}\,du$ (voir par exemple le *Calcul des probabilités* de M. Bachelier) on peut ainsi tirer la valeur de $\sqrt{k}\,x_1$ en fonction de celle de $\frac{I'}{I}$. Si l'on pose

$$\frac{I'}{I} = 0,25$$

on en déduit :

$$\sqrt{k}\,x_1 = 0,225 \qquad (3)$$

d'où par suite, en divisant membre à membre les équations (2) et (3)

$$\frac{x_1}{\varepsilon} = 0,27 \qquad (4)$$

Pour obtenir la valeur de x_1, il faudrait en toute rigueur mesurer d'une part au moyen de la méthode des limites d'interférence la largeur 2ε des raies émises par la flamme et d'autre part l'intensité relative $\frac{I'}{I}$ de la résonance superficielle que produit cette flamme. Nous n'avons pas fait une telle mesure, mais on peut obtenir cependant une valeur approchée de x_1, en prenant pour ε et $\frac{I'}{I}$ les valeurs qui correspondent aux flammes les plus pâles qui aient été employées. La méthode des lames semi-argentées exigeant une quantité de lumière assez appréciable, nous pouvons admettre que la flamme la plus pâle qu'aient utilisée MM. Fabry et Buisson et pour laquelle ils ont trouvé $\varepsilon = 0,04$ Å n'était pas moins lumineuse que les plus pâles de celles que nous avons employées et qui nous ont donné un rapport $\frac{I'}{I}$ égal à 0,25. Si l'on remplace dans la formule (4) ε par sa valeur, on trouve

$$x_1 = 0,0108 \text{ Å}.$$

La largeur des raies d'émission étant ainsi de 0,08 Å, celle des raies de résonance serait seulement de 0,02 Å environ. C'est une largeur moindre que celle de la plupart des raies fournies par l'arc au fer, sous la pression atmosphérique, dans la région 5300[1].

14. Ainsi donc, et ce sera notre conclusion, le phénomène de la résonance superficielle permet d'isoler au centre des bandes spectrales déjà très étroites qui constituent les raies D des régions centrales privilégiées. L'opération se fait d'une manière qui rappelle la méthode de réflexion sélective employée, il y a déjà 17 ans, par MM. Rubens et Nichols pour la découverte des *rayons restants*. Les raies D ainsi obtenues sont à peu près quatre fois plus fines que les plus fines que l'on puisse obtenir au moyen d'une flamme brûlant à la pression atmosphérique. Leur largeur est moindre que celle des raies étalon de qualité moyenne ; elle est encore trois fois plus grande que celle des raies les plus fines qui soient actuellement connues (raie rouge du cadmium à 0,006 Å).

D'ailleurs il ne semble pas qu'il soit possible de les purifier encore par répétition du phénomène de résonance, comme on le fait pour les rayons restants ; c'est ce qu'indique notre expérience sur la résonance superficielle secondaire.

1. Fabry et Buisson, *Journ. de Phys.* **9** (1910) 308.

[Manuscrit reçu le 20 mai 1914.]

Sur l'excitation séparée des raies D du sodium par résonance optique

Par R. W. WOOD et L. DUNOYER

[Laboratoire de M. Bouty, à la Sorbonne.]

Les expériences de l'un de nous sur l'excitation des vapeurs métalliques par des radiations monochromatiques ont montré que les centres d'émission de nombreuses raies spectrales sont probablement assujettis à quelque mode de connexion d'ordre mécanique ou électrique. Par exemple, dans l'excitation de la vapeur de mercure par le rayonnement de l'étincelle entre électrodes de cadmium, on a constaté que cette vapeur émet la ligne ultra-violette de longueur d'onde 2556 quand la lumière qu'elle reçoit a une longueur d'onde inférieure à 2000, c'est-à-dire plus petite qu'aucune de celles qui fût à cette époque inscrite dans les tables. Dans les spectres de résonance de la vapeur de sodium et de la vapeur d'iode, nous avons d'innombrables exemples de lignes associées qui manifestent simultanément leur existence quand la vapeur est excitée par de la lumière correspondant à une fréquence égale à celle de l'une d'entre elles.

Dans un mémoire sur la radiation de résonance de la vapeur de sodium publié par l'un de nous en 1905[1], il a été démontré que cette vapeur, contenue dans un tube de verre préalablement vidé, émettait le rayonnement caractérisé par les raies D quand l'image d'une flamme sodée était formée au sein de cette vapeur au moyen d'une grande lentille convergente ; un cône de lumière jaune marquait le trajet des rayons excitateurs à travers la vapeur. Lorsqu'on augmentait suffisamment la densité de la vapeur, la luminosité se réduisait à une couche mince de lumière jaune qui recouvrait la paroi intérieure du tube, manifestant l'impossibilité pour les radiations excitatrices de pénétrer bien avant dans la vapeur. Des phénomènes tout à fait semblables ont été décelés, depuis, par la photographie, dans le cas de la vapeur de mercure à la température ordinaire, cette vapeur étant contenue dans une ampoule de quart et soumise à l'excitation de la raie 2536 du mercure[2].

Dans le mémoire en question sur la résonance de la vapeur de sodium, on suggérait qu'une expérience particulièrement intéressante consisterait à exciter la vapeur par la lumière émise dans l'une des raies D seulement, à l'exclusion de l'autre, et à examiner la lumière émise par résonance avec un spectroscope : on pourrait de cette manière savoir si les deux centres d'émission peuvent être séparément mis en mouvement.

1. Wood. *Phil. Mag.*, nov. 1905.
2. Wood. *Phil. Mag.*, 1912.

De récents perfectionnements apportés par l'un de nous[1] à la manière de faire l'expérience permettent d'obtenir une résonance beaucoup plus brillante, et rendent possibles des observations prolongées sur une période de dix ou quinze heures avec le même ballon, tandis qu'avec la première méthode l'expérience devait prendre fin au bout de trois ou quatre minutes. Grâce à ces perfectionnements, il est donc devenu possible de tenter l'expérience qui vient d'être rappelée sur l'excitation séparée des centres d'émission.

Le dispositif employé pour supprimer la lumière de D_1 ou de D_2 dans le faisceau excitateur a été récemment décrit par l'un de nous[2] ; c'est un perfectionnement d'une méthode employée dans bien des recherches antérieures depuis Fizeau et Foucault. Elle repose sur les phénomènes de polarisation et peut être brièvement décrite comme il suit.

Si de la lumière monochromatique polarisée rectilignement traverse une plaque d'un cristal biréfringent quelconque taillé de telle sorte que l'axe fasse un angle de 45° avec la direction de vibration, elle se trouvera à l'émergence polarisée rectilignement et parallèlement à sa direction première pour certaines épaisseurs déterminées du cristal, et polarisée rectilignement mais à angle droit de sa direction première pour d'autres épaisseurs. Pour les épaisseurs intermédiaires, elle sera elliptiquement ou circulairement polarisée.

Lorsqu'on emploie une plaque de quartz de 32 mm. d'épaisseur les ondes émergentes des raies D_1 et D_2 du sodium sont polarisées rectilignement à angle droit l'une de l'autre et l'une ou l'autre d'entre elles peut être supprimée par un nicol convenablement orienté. Si la lumière utilisée est de la lumière blanche et qu'on l'analyse ensuite avec un spectroscope, on verra le spectre sillonné de bandes noires transversales telles que la distance entre une bande

1. L. Dunoyer. *Journal de Physique*, janvier 1914.
2. Wood. *Phil. Mag.*, mars 1914.

brillante et une bande obscure soit de 6 angströms environ dans la région du jaune, c'est-à-dire la distance même des raies D.

Comme il est nécessaire d'employer un grand condenseur et de travailler avec des cônes lumineux très divergents et convergents, on est conduit à prendre un bloc de quartz de grandes dimensions, placé entre les deux moitiés du condenseur de manière que les rayons le traversent parallèlement. Sinon, des faisceaux différents traverseraient le bloc de quartz sous des épaisseurs différentes et auraient des états de polarisation différents. De plus la moitié de la lumière est tout d'abord perdue par le nicol polariseur. On a pu surmonter la difficulté en employant, au lieu d'un nicol, un grand prisme biréfringent et en analysant ensuite la lumière au moyen d'un autre prisme semblable. De la sorte, pour une orientation convenable des prismes, les deux images fournies par la radiation D_2 seule étaient superposées, tandis que les deux images fournies par la radiation D_1 (chacune d'intensité deux fois moindre) étaient rejetées l'une à droite et l'autre à gauche. Grâce à cet artifice, l'image éclairée par D_2 a son intensité maxima, aux pertes près que la réflexion fait subir à la lumière sur les six surfaces transparentes des prismes et du bloc de quartz.

Le bloc de quartz dont nous nous sommes servis avait été taillé par M. Bertin[1] dans un beau cristal de quartz du Brésil que l'on avait préalablement examiné à la lumière du sodium entre nicols croisés pour s'assurer de l'absence d'irrégularités dans la cristallisation. Le bloc fini mesurait 85 mm×60 mm×32 mm et nous a donné d'excellents résultats.

La figure 1 montre la disposition adoptée. Le

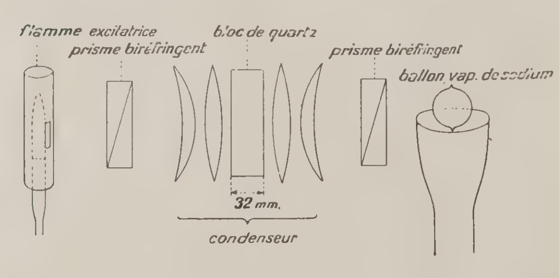


Fig. 1.

prisme à double image A est orienté de manière que les directions de vibration des deux faisceaux transmis soient à 45° du plan vertical. Le second prisme à double image est orienté, *en l'absence du bloc de quartz*, de manière à donner deux images de la source séparées par un intervalle égal à la largeur de chacune d'elles. Chaque image est éclairée à la fois par les radiations D_1 et D_2. Si maintenant on met en place le bloc de quartz, entre les deux moitiés du condenseur aplanétique déjà utilisé par l'un de nous pour l'étude de la résonance[1], toute la lumière de D_2 (par exemple) quitte les images déjà formées et se concentre en une troisième image, unique, entre les positions occupées par les deux premières. C'est cette image que l'on utilise. Si l'on désire qu'elle soit éclairée par la lumière de D_1, il suffit de tourner le bloc de quartz d'un degré ou deux, de manière à augmenter de la quantité voulue le trajet optique de la lumière dans le quartz. En faisant tourner l'analyseur biréfringent l'image centrale se dédouble, et l'on peut aisément faire le réglage exact de la position de ce prisme en amenant ces deux images à la coïncidence parfaite. Comme on l'a déjà fait remarquer, cette méthode évite la perte de 50 pour 100 de lumière qui se produirait avec des nicols. Comme les prismes biréfringents avaient une ouverture beaucoup plus faible que le bloc de quartz, ils étaient placés à mi-distance entre les lentilles du condenseur et l'image d'une part, la source de l'autre, comme la figure l'indique. Toutefois cet artifice ne permettrait pas d'employer des prismes biréfringents de trop faible ouverture placés tout près de l'image et de la source car la séparation des images ne serait pas suffisante.

La source de lumière était un brûleur Meker dont l'alimentation en air se faisait au moyen d'un courant qui traversait un pulvérisateur et s'y chargeait de gouttelettes liquides fournies par une solution très étendue de chlorure de sodium (solution saturée diluée dans 1000 parties d'eau). Le brûleur était entouré d'une cheminée métallique avec fenêtre mesurant 25 mm de hauteur sur 5 mm de largeur; ces dimensions étaient celles qui donnaient les meilleurs résultats avec les prismes polarisants employés. Les trois images de cette fenêtre, images dont les deux latérales étaient deux fois moins brillantes que l'image centrale, étaient formées sur la paroi de l'ampoule contenant le sodium. Cette ampoule était elle-même installée dans le courant de gaz chauds qui s'élevait d'un gros tube de terre réfractaire au bas duquel brûlait un bec Meker. On avait préalablement recouvert la paroi de l'ampoule d'un dépôt de magnésie, en la tenant au-dessus d'un ruban de magnésium enflammé. Le dépôt avait ensuite été soigneusement enlevé, à l'exception d'une zone rectangulaire et d'une petite bande horizontale y attenante,

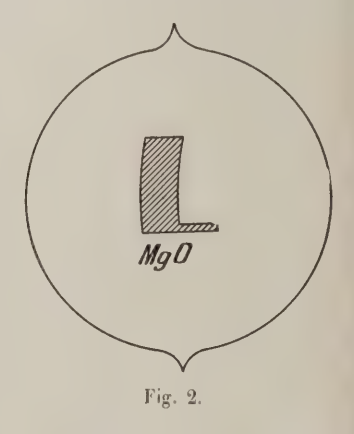


Fig. 2.

1. 13, quai Saint-Michel, à Paris.

1. L. Dunoyer. *Journ. de Phys.* 1913.

comme l'indique la figure 2. Ceci facilitait le réglage du séparateur à polarisation et du spectroscope, un appareil à déviation constante Broca-Pellin.

Pour faire ce réglage, on faisait tourner le ballon de verre dans les boucles des fils métalliques qui en maintenaient les pointes, jusqu'à ce que l'image centrale (formée de deux images superposées) tombât sur la surface rectangulaire de magnésie; le collimateur du spectroscope était alors orienté vers cette surface éclairée, dont on formait une image nette sur la fente au moyen d'un petit condenseur aplanétique du type déjà mentionné. Le spectre était alors examiné avec un oculaire. Si les deux raies D étaient visibles, on faisait tourner le bloc de quartz jusqu'à ce que l'une ou l'autre eût entièrement disparu. Il pouvait arriver parfois que D_2 fût seule visible à l'extrémité supérieure du champ, tandis que D_1 et D_2 étaient visibles l'une et l'autre à l'extrémité inférieure : cela provenaient de ce que, en raison des dimensions finies de la source de lumière et de l'obliquité qui en résultait pour certains rayons, le séparateur à polarisation distribuait la lumière monochromatique en bandes ayant quelque ressemblance avec des bandes d'interférence. Lorsque l'on faisait tourner lentement le bloc de quartz, ces bandes défilaient sur la surface de magnésie. Les bandes brillantes correspondaient à D_2 et les bandes plus faibles à D_1. Si les deux raies D étaient d'égale intensité, ces bandes seraient d'ailleurs invisibles.

Or si ces bandes ne sont pas parallèles au grand côté du rectangle de magnésie et qu'elles le traversent obliquement, il est clair que l'éclairement pourra être produit par D_2 à une extrémité, par D_1 et D_2 au milieu, et par D_1 à l'autre extrémité. Il serait donc possible, de cette manière, d'obtenir, avec une seule pose, trois excitations séparées de types différents. Mais cette méthode n'a pas été employée; en fait, le bloc de quartz était réglé, par de légères inclinaisons dans la direction de la source ou de l'image, de manière à rendre les bandes verticales et l'éclairement uniforme et du même type (D_2 par exemple) sur toute la longueur de la fente du spectroscope. On faisait alors tourner le ballon jusqu'à faire coïncider le rectangle de magnésie avec l'une des images latérales (éclairée par D_1), la bande étroite de magnésie traversant alors l'image fournie par D_2. Puis on allumait le brûleur placé au bas du four pour chauffer l'ampoule, et dès que la résonance superficielle avait atteint sa pleine intensité, on commençait l'exposition.

Les plaques employées (Panchromatiques Wratten et Wainwright) étaient découpées en petits carrés assez grands pour couvrir l'ouverture du tube porte-oculaire du spectroscope; elles étaient maintenues en place contre le bord de cette ouverture au moyen de deux épaisseurs d'étoffe noire et d'un élastique pour paquets. Ce dispositif permet une mise au point très précise et convient parfaitement pour les spectroscopes qui n'ont pas de châssis porte-plaques.

Nous avons tout d'abord fait usage d'un spectroscope dont le collimateur et la lunette étaient munis d'objectifs Derogy pour la projection des vues cinématographiques (ouverture f/4 environ, distance focale des objectifs, 170 mm.). Cet appareil, très lumineux, nous avait été prêté par M. Debierne. Muni d'un prisme de 60° en flint, il ne permettait pas de séparer les raies D. Mais avec un prisme de Rutherford, qui d'ailleurs n'utilisait pas toute l'ouverture de l'appareil, et une fente excessivement fine, la séparation pouvait juste être réalisée. La première photographie obtenue, en excitant la résonance avec la lumière de D_2, ne laissait apercevoir aucune trace de D_1. L'exposition avait été de trois heures. Dans une seconde tentative, avec une exposition de cinq heures, une trace de D_1 est apparue; mais l'examen de la lumière excitatrice montra que cette radiation y était présente. Cela provenait, comme on a pu le constater, de l'élévation de la température de la pièce (5°) pendant l'exposition, la plaque de quartz étant assez sensible aux changements de température. Ces premiers clichés ont été faits avant que l'on eût adopté l'artifice de l'étroite bande horizontale de magnésie. Cet artifice s'est ensuite montré très avantageux, car il a permis d'obtenir un contrôle et d'être assuré que pendant la durée totale de l'exposition, les conditions initiales restaient inaltérées.

Finalement, nous avons substitué le grand spectrographe à déviation constante, dont nous avons déjà dit un mot, au petit instrument, car celui-ci ne résolvait que bien juste les raies et il était souvent difficile, en examinant les clichés à la loupe, d'être tout à fait sûr de ce qui y était tracé.



Fig. 3.

Avec cet instrument, nous avons pu constater d'une manière indubitable que les centres d'émission de la raie D_2 peuvent être mis en vibration sans que les centres d'émission de la raie D_1 le soient; en d'autres termes, nous avons réussi à *faire émettre à de la vapeur de sodium* **une seule** *des raies D*,

C'est ce que montre la photographie reproduite figure 3. La partie inférieure de la raie, plus intense, correspond à l'étroite bande horizontale, recouverte de magnésie.

Nous avons fait en outre des photographies du

spectre de la résonance excitée par les deux lignes du sodium (les prismes polarisants et le bloc de quartz étant enlevés). En général, les deux lignes de résonance avaient sur ces photographies la même intensité ; quelquefois cependant D_1 paraissait plus brillante que D_2. Nous avons constaté que si la quantité de sodium présente dans la flamme est réduite au minimum

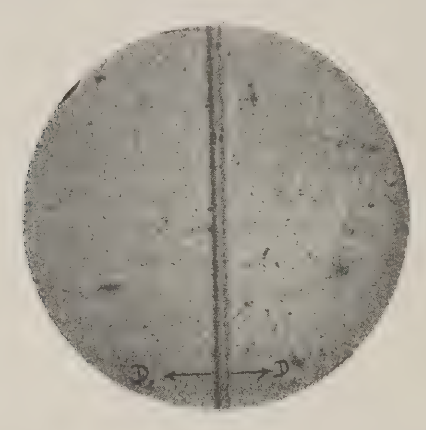


Fig. 4.

nécessaire, la raie D_2 est plus intense que D_1 dans le spectre de résonance, comme cela est aussi toujours le cas pour la flamme sodée elle-même. Mais si l'on excite la vapeur par la lumière d'une flamme sodée brillante, on obtient une résonance dont le spectre fait apparaître D_1 avec plus d'intensité que D_2, ce qui n'est *jamais* le cas pour une flamme. Ceci provient de ce que dans une flamme brillante D_2 est plus ou moins renversée et ne possède, par conséquent, qu'un pouvoir atténué pour provoquer la résonance, puisque la



Fig. 5.

vapeur contenue dans l'ampoule ne réagit qu'aux radiations formant le cœur même des lignes. Au contraire, D_1 est moins aisément renversée.

La fig. 4 reproduit une photographie des raies D produites par une flamme très pauvre en sodium. La raie D_2 est beaucoup plus intense que la raie D_1. Sur la figure 5 on voit les raies D produites par la résonance superficielle qui correspond à cette flamme. La raie D_2 est également plus intense que la raie D_1. Au contraire, on voit fig. 6 les raies émises par la résonance que provoque une flamme riche en sodium ; sur cette photographie la raie D_1 est un peu plus intense que la raie D_2.

Ce changement dans le rapport d'intensité des deux raies D émises par résonance conduit à de curieux résultats, qui n'ont pas été sans nous intriguer tout d'abord.

On se souvient que l'image centrale fournie par le séparateur à polarisation est la superposition de deux images, et que, par conséquent, toutes choses égales d'ailleurs, elle doit avoir une intensité double de celle des deux images adjacentes. Si c'est la radiation D_2, plus brillante dans la flamme que D_1, qui est employée pour former l'image centrale, nous devrions nous attendre à ce qu'elle soit plus de deux fois plus brillante que les images latérales qui l'encadrent. Or, nous avons observé que le rayonnement de résonance provenant de la partie centrale n'était souvent pas



Fig. 6.

plus brillant que celui que provoquaient les images latérales, illuminées par D_1. Mais on constate que si l'on diminue de plus en plus la quantité de sodium présente dans la flamme excitatrice, les régions latérales de résonance superficielle diminuent d'intensité tandis que la région centrale change à peine et finit par avoir un éclat à peu près double de celui des régions latérales. Ceci se comprend facilement d'après ce qui a été dit plus haut de l'intensité plus grande possédée par la ligne D_1 dans le rayonnement de résonance que provoque une flamme brillante.

Les photographies 7, 8, 9 — font bien apercevoir ce phénomène. La photographie 7 montre les trois images formées par la lumière excitatrice sur la paroi du ballon recouverte de magnésie. L'image centrale, qui est éclairée par D_2 seulement est deux fois aussi brillante que les images latérales. Pour prendre la photographie 8 on a fait tourner le

ballon de manière à former les images sur la vapeur ; elle montre donc les trois images de résonance, dans les mêmes conditions d'éclairement que ci-dessus. On voit que les trois plages ont à peu près la même intensité. La photographie 9 reproduit également les images de résonance dans les mêmes conditions, à cela près que la quantité de sodium introduite dans la flamme par le pulvérisateur a été considérablement diminuée. Cette fois nous avons pratiquement le même rapport d'intensité entre la région centrale de résonance et les régions latérales que dans le cas où les images sont formées sur la magnésie. Tout ceci s'explique aisément par le fait que D_2 peut être plus facilement renversée que D_1.



Fig. 7.

La lumière émise par la flamme excitatrice a été examinée au moyen d'un très puissant échelon de 20 plaques en contact optique, chaque plaque ayant 15^{mm} d'épaisseur. Cet instrument nous avait été obligeamment prêté par M. Twyman, de la Cie Adam Hilger. Les raies D furent examinées séparément en plaçant le séparateur à polarisation entre la flamme et l'instrument. On a pu reconnaître ainsi que D_2 manifeste une faible trace de renversement, même avec la quantité minima de sodium dans la flamme. D_1 au contraire n'est renversée que si la quantité de sodium est considérable. Le pouvoir de résolution de l'échelon était de 300 000 ; en appréciant le rapport entre la largeur d'une raie et la distance des raies correspondant aux différents ordres, on trouve comme largeur approchée totale de la raie 0,13 Å.

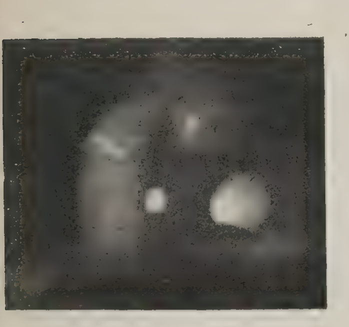


Fig. 8.

L'échelon a aussi permis d'examiner l'absorption de la lumière fournie par la flamme à travers la vapeur contenue dans le ballon. On aperçoit une augmentation très nette du renversement de D_2 lorsque la température du ballon atteint 120°. Son diamètre était seulement de 5 cm ; il est donc probable qu'avec un tube de 1 mètre de longueur on pourrait déceler une absorption à une température de peu supérieure au point de fusion du métal.

Nous n'avons fait aucune tentative pour photographier le spectre du rayonnement de résonance excité par D_1, car il est à peu près certain que, si l'excitation par la raie D_2 ne fait pas apparaître D_1, l'excitation par D_1 ne fera pas apparaître D_2 ; dans tous les spectres de résonance connus, en effet, les raies excitées, de longueurs d'onde plus grandes que les raies excitatrices, ont toujours une intensité beaucoup plus forte que les raies de longueurs d'onde plus courtes.



Fig. 9.

Les mécanismes qui produisent les raies D ne sont pourtant pas complètement isolés, car l'un de nous[1] a montré que l'excitation de la vapeur dans la région du spectre cannelé par de la lumière vert-bleue fait apparaître les raies D dans le spectre d'émission, ou du moins une bande jaune qui coïncide avec la position des raies D. Il est possible, toutefois, que cette bande corresponde à une région spectrale singulière, symétriquement répartie, de part et d'autre des raies D, et qui apparaît dans le spectre que les rayons cathodiques excitent dans la vapeur[2].

1. Wood. *Phil. Mag.*, 1905.
2. Wood. *Phil. Mag.*, 1906.

Contribution à la chimie des éléments radioactifs [1]

Par H. BEER

[Laboratoire de chimie-physique de l'Université de Carlsruhe.]

Nous extrayons de ce travail les considérations historiques et les conclusions :

Un premier essai de classification systématique des éléments radioactifs d'après leurs propriétés électrochimiques se trouve dans une règle de Lucas [1], qui partant de résultats de v. Lerch [2] dit que dans toute transformation radioactive l'élément produit a un caractère électronégatif plus noble que sa substance mère. Pourtant Fajans [3] et Hevesy [4] ont pu montrer simultanément, en s'appuyant sur leurs expériences et sur celles de leurs prédécesseurs, qu'une règle ainsi formulée est en contradiction avec beaucoup de faits, et bientôt après, Fajans [5] a pu énoncer les lois valables d'une façon générale, d'après lesquelles une transformation radioactive accompagnée de rayonnement β donne un produit plus électronégatif que la substance mère, tandis que le contraire se passe pour les transformations accompagnées de rayonnement α. Or dans chaque ligne horizontale du tableau périodique des éléments, le caractère électropositif va en augmentant de droite à gauche, ce qui a permis à Fajans de conclure des lois ci-dessus que l'élément produit par transformation α se place dans un groupe moins élevé, l'élément produit par transformation β dans un groupe plus élevé que sa substance mère. Soddy [1] avait déjà remarqué précédemment que dans les cas connus de transformation α, il y a un saut de deux groupes vers la gauche dans la même ligne horizontale, résultat qui a été admis par Fajans pour toutes les transformations α. Partant d'éléments dont l'attribution à certains groupes du système périodique était certaine, Fajans a pu établir pour les transformations β la loi qu'elles entraînent un déplacement d'un rang vers la droite dans la même rangée.

A l'aide de ces propositions on a pu prédire la place de tous les autres éléments radioactifs dans le système périodique. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, qui montre un fait remarquable, celui que des places du système périodique qui sont d'ordinaire occupées par un seul élément peuvent être occupées par plusieurs éléments, parfois jusqu'à 6.

Tout d'abord ce fait semble contradictoire avec le principe même de l'arrangement des éléments ordinaires dans le système périodique. Mais il ne faut pas oublier que la méthode qui sert à caractériser les éléments radioactifs — par les propriétés radioactives — est tout autre que pour les éléments ordinaires. Nous tenons un corps simple pour un élément chimique, possédant une place dans le système périodique, quand on ne peut plus le décomposer par voie chimique. Or les éléments radioactifs n'iront pas à

0	I	II	III	IV	V	VI
	Au 197.2	Hg 200,3	Tl 204,4	Pb 206,5	Bi 208,4	Ra F 210,5
			Ac D 201,5	Th D$_2$ 208,4	Ra E 210,5	Th C$_2$ 212,4
			Th D 208,4	Ra D 210,5	Ac C 210,5	Ra C^1 214,5
			Ra C$_2$ 210,5	Ac B 210,5	Th C$_1$ 212,5	Ac A 214,5
				Th B 212,4	Ra C$_1$ 214,5	Th A 216,4
				Ra B 214,5		Ra A 218.5
Ac Em 218,5						
Th Em 220,4						
Ra Em 222,5		Ac X 222,5				
		Th X 224,4				
		Ra 226,5	Ac 226,5	Rad Ac 226,5		
		Ms Th I 228.4	Ms Th II 228,4	Rad Th 228,4		
				Io 238,5		
				Th 232,4		
				Ur X$_1$ 234,5	Ur X$_2$ 234,5	Ur II 234,5
						Ur I 238,5

1. Dissert. inaugurale, Carlsruhe, 1914.
1. *Phys Zeitsch.*, **7** (1906) 340.
2. *Ann. der Phys.*, **20** (1906) 345.
3. *Le Radium*, **9** (1912) 239.
4. *Phys. Zeitsch.* **13** (1912) 672.
5. *Habilitationschrift*, 1913, *Phys.Zeitsch.*, **14** (1914) 131.

1. *Die Chem. der Radioelemente* (1912) 159.

l'encontre de ce principe, si un groupe d'éléments occupant la même place dans le tableau se montre inséparable chimiquement. Un groupe de ce genre a été appelé par Fajans une *pléiade*. On savait déjà que l'ionium, par exemple, est inséparable du thorium, le radium du mésothorium, etc. Cette inséparabilité est regardée par la théorie ci-dessus comme essentielle, car c'est alors seulement qu'on peut maintenir l'analogie des deux dernières lignes du tableau avec les autres : les pléiades sont aussi indécomposables par voie chimique que les éléments ordinaires. Du point de vue purement expérimental on ne peut naturellement pas affirmer qu'il soit parfaitement impossible de séparer les éléments d'une même pléiade par voie chimique. Mais les essais négatifs tentés jusqu'ici montrent que la difficulté de séparation est encore beaucoup plus grande que pour les terres rares.

Peu après que fut commencé ce travail parurent les travaux de v. Hevesy et Russell, traitant la même question que Fajans, mais arrivant sur divers points à d'autres résultats.

V. Hevesy a étudié la vitesse de diffusion des cations de 20 éléments radioactifs environ et déterminé ainsi en se servant d'une formule de Nernst la valence de ces cations. Il a cru pouvoir tirer de ses résultats la règle suivante : dans les termes des séries qui précèdent l'émanation, une transformation α abaisse la valence de 2 unités, une transformation β l'élève d'une unité ; par contre pour l'émanation et ses produits toute transformation β abaisse la valence d'une unité, toute transformation α l'élève de deux unités. En appliquant cette règle à des produits dont la nature chimique était inconnue, il arrive à des conclusions qui sont presque toutes en désaccord avec celles de Fajans. De plus, il y a d'autres grandes différences entre le travail de v. Hevesy et celui de Fajans : tandis que Fajans met à la base de ses considérations l'égalité chimique des éléments, v. Hevesy admet des transitions entre lignes voisines du tableau périodique. C'est ainsi que les produits B (radium B, thorium B, actinium B) doivent, d'après lui, former la transition entre la troisième et la quatrième colonne verticale, entre le thallium et le plomb.

D'après Russell les déplacements produits par une transformation α sont toujours de deux rangs, mais soit à droite soit à gauche, ceux qui proviennent d'une transformation β sont d'un seul groupe vers la droite ou vers la gauche. Les conclusions que Russell a tirées de ces lois diffèrent de celles de Fajans. D'après Russell, le radium A, le thorium A, et l'actinium A devraient appartenir à la pléiade du mercure, tandis que Fajans les met dans la pléiade du polonium. Le thorium D et l'actinium D, que Russell met dans la pléiade du plomb, sont rangés par Fajans dans celle du thallium.

Le but du travail de M. Beer était de décider entre ces différentes théories. Mais entre temps a paru le travail de Fleck[1] où il a étudié la nature chimique d'un grand nombre de corps radioactifs, de sorte que, abstraction faite des produits à vie tout à fait courte, de l'actinium D, du thorium D et du radium A, on pouvait considérer comme connu le caractère chimique de tous les corps radioactifs. Il a montré que l'uranium X et le radioactinium ont les propriétés du thorium et ne peuvent en être séparés par fractionnement ; de même le mésothorium 2 est inséparable de l'actinium, le thorium B du plomb et le radium E du bismuth. Il a de plus étudié le radium B et l'actinium D et trouvé qu'ils se comportent comme le plomb, tandis que le thorium C, le radium C, et l'actinium C ressemblent au bismuth, et il émet l'hypothèse que les premiers sont inséparables du plomb, les seconds du bismuth. Il faut remarquer que tous ces résultats s'accordent aussi bien avec la théorie de Russell qu'avec celle de Fajans, et la question était de voir laquelle de ces deux théories répond à l'expérience dans les cas où elles sont en désaccord, c'est-à-dire pour la place à donner aux corps A et D. La recherche de la nature chimique du thorium D a déjà été abordée par Fleck, et M. Beer a fait porter ses efforts sur l'étude du radium A et de l'actinium D. Disons tout de suite qu'il a confirmé la théorie de Fajans et décidé contre la théorie de Russel. Depuis lors Soddy a lui aussi traité la question et se trouve parfaitement d'accord avec la théorie de Fajans.

Les expériences sur le radium E peuvent se diviser en deux groupes : 1° expériences où le radium E était en solution hors de la présence du bismuth ; 2° expériences en présence du bismuth. Le but des premières expériences était de rechercher dans quelle mesure le RaE ressemble aux divers métaux, et particulièrement si les éléments voisins du bismuth lui sont déjà chimiquement analogues. A cet effet, il fallait que le RaE, extrait du radioplomb, qui contient toujours le bismuth comme impureté, fût entièrement purifié de cette impureté, car dans l'hypothèse de Fajans, qu'il est identique au bismuth, il ne doit pouvoir s'en séparer par l'action d'aucun autre métal. (La méthode de purification du radioplomb est décrite en détail dans la partie expérimentale de la thèse).

La seconde série d'expériences a eu pour objet de rechercher si en présence du bismuth le RaE est précipité dans les réactions caractéristiques de ce métal.

Les expériences sur l'actinium D ont été conduites de la même manière, il fallait démontrer son identité chimique avec le thallium.

Quant au radium A il ne fait pas partie d'une

1. *Chem. News*, **107** (1912) 68 ; *Journ. Chem Soc.*, **103** (1913) 381.

pléiade contenant un élément commun inactif, ce qui rend plus difficile sa classification dans le système périodique. On ne peut avoir d'indication nette que d'une façon indirecte. Comme chaque élément (ou chaque pléiade) a ses réactions caractéristiques, on pouvait penser que le radium A (pléiade du polonium) a aussi des réactions déterminées que les autres éléments ne donnent pas. Mais à cause de l'extraordinaire petitesse des masses accessibles, il faut renoncer à rechercher ces réactions.

Par des précipitations en présence des métaux les plus divers, on a pu établir une analogie du RaA principalement avec le mercure, le bismuth et le tellure. Il fallait décider lequel de ces éléments est le plus voisin du RaA. S'il fallait le placer dans le même groupe qu'un des deux premiers, il était nécessaire, faute de place, de le mettre dans la même pléiade, et par suite de le déclarer inséparable. Or, les expériences faites pour voir si le RaA peut se séparer du mercure et du bismuth ont montré que le RaA peut se séparer du mercure par précipitation avec le phosphate de bismuth et du bismuth par précipitation avec le tellure métallique. Il s'ensuit que conformément à la théorie de Fajans, le RaA est analogue au tellure.

Pour montrer d'une façon quantitative que le RaE est identique au bismuth et l'actinium D au thallium, on avait eu vue des expériences de fractionnement qui ont été rendues inutiles par les expériences de Fleck.

Entre temps ont paru des expériences de Mlle Meitner qui paraissaient montrer que par réduction au moyen du chlorure stanneux deux produits de la même pléiade peuvent se séparer. Avant de reprendre le cas particulier étudié par Mlle Meitner, j'ai fait des expériences d'oxydation fractionnée avec le plomb, en précipitant par fractions le plomb à l'état divalent ou tétravalent en présence soit du radium D, soit du thorium B. Le résultat a été que, même dans ces conditions, le rapport pondéral de l'élément radioactif au plomb demeure le même dans toutes les fractions, ce qui démontre qu'à l'égard d'oxydants comme de tous les autres réactifs, l'élément radioactif se comporte exactement comme l'élément principal de sa pléiade. Paneth et v. Hevesy ont fait des expériences semblables avec le même résultat. M. Beer montre en détail dans le cours de sa thèse que le résultat de Mlle Meitner est dû à des facteurs secondaires et que tous les faits connus s'accordent bien avec le schéma proposé par Marsden et Darwin.

$$\mathrm{Th\,B} \xrightarrow{\beta} \mathrm{Th\,C_1} \begin{cases} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Th\,D} \xrightarrow{\beta} \\ \xrightarrow[\beta]{} \mathrm{Th\,C_2} \xrightarrow{\alpha} \end{cases}$$

Ainsi se trouve levée la seule exception apparente à la théorie de Fajans et de Soddy.

[Extraits traduits par L. Bloch].

ANALYSES

Technique

Sur l'emploi de la cire à cacheter comme source de chaux pour les cathodes de Wehnelt. — Hanor (N.). [*Amer. Journ. of Sc.*, **36** (1913) 591-597]. — Quand on emploie comme source de chaux la cire de la Banque d'Angleterre, l'activité de la cathode diminue avec le temps; quand un maximum est atteint, c'est pendant la première expérience que le plus grand nombre d'électrons est émis. Si l'on supprime la décharge tout en maintenant le courant de chauffage, il y a un petit abaissement du courant négatif. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Willems et Picton; ces physiciens ont utilisé la chaux déposée sur une lame de platine.

Quand on cherche pour quel voltage on atteint la saturation, on trouve que la saturation a lieu pour 200 volts.

Si les expériences sont exécutées à la suite avec un intervalle de plusieurs jours, on trouve une diminution du courant pour chaque expérience, le courant dans tous les cas passant par un maximum, puis diminuant et devenant constant. E. Salles.

La mesure des hauts potentiels par l'emploi d'électromètres sous pression. — Guye (C. E.) et Tcherniavsky (A.) (*Arch. Sc. Phys. Nat.*, **35** (1913) 565-595). — Quand il s'agit de mesurer des potentiels élevés, le phénomène des aigrettes devient intense vers 40 000 volts, et peut causer des perturbations graves dans les mesures. Les auteurs ont pensé qu'il y aurait intérêt à effectuer les mesures sous pression, il en résulte un certain nombre d'avantages : tout d'abord les armatures peuvent être rapprochées; l'ionisation par collision est diminuée dans le gaz à champ électrique égal, la vitesse de diffusion des ions est rendue plus faible, la recombinaison des ions présents est augmentée. Ces trois derniers effets ont pour conséquence de supprimer les aigrettes et par conséquent le vent électrique; enfin dans chaque unité de volume du gaz l'inégale concentration en ions positifs et négatifs résultant des mobilités inégales est rendue plus petite.

L'électromètre employé est du type Braun, l'aiguille de 18 cm² de surface sur chaque face peut se déplacer devant une échelle graduée en degrés; cette aiguille est introduite dans une boîte en bronze pouvant supporter une forte pression, la boîte communique avec un tube en acier dans l'intérieur duquel passe la tige qui supporte le système électrométrique. L'isolement de ce dernier est constitué par un ensemble de tubes de verre coaxiaux remplis de chatterton et maintenus par une douille à la partie supérieure du tube d'acier. L'action compensatrice

de la répulsion électrostatique se fait par des poids connus placés sur une goupille fixée sur la partie inférieure de l'aiguille. Pour obtenir une pression considérable dans l'appareil, une bonbonne de gaz liquéfié est mise en communication avec une autre bonbonne vide reliée avec un manomètre et avec la boîte de bronze formant la cage de l'électromètre; cette dernière bonbonne a un volume plusieurs fois plus grand que celui de la boîte et sert de réservoir régulateur pour y maintenir une pression constante.

L'électromètre a été gradué par comparaison avec un électromètre Bichat et Blondlot.

Si quand la surcharge est constituée par un poids P l'équipage mobile dévie d'un angle et quand il est porté à un potentiel de V volts, et que lorsque la surcharge est P' il dévie du même angle pour un potentiel V', il est facile de voir que V' est à V dans le rapport de $\sqrt{\frac{P'}{P}}$, en conséquence il suffira de choisir une charge quadruple pour pouvoir mesurer des potentiels deux fois plus élevés (les angles de déviation de l'aiguille restant les mêmes).

Quand il s'agit de mesurer des potentiels élevés, le phénomène des aigrettes devient très prononcé vers 40 000 volts; il en résulte des perturbations notables dans les mesures, par exemple par suite de la réaction mécanique sur les parties mobiles de l'instrument, on peut régler à volonté l'amortissement des oscillations de l'aiguille de l'électromètre.

Il est inutile de faire des mesures manométriques, car les constantes de l'électromètre sont dans de larges limites indépendantes de la variation de pression du gaz.

Ed. Salles.

Méthode d'utilisation de la cellule photoélectrique en photométrie. — Nichols (E. L.) et Merritt (E.). [*Phys. Rev.*, **34** (1912) 475-476]. — On a montré que lorsqu'on éclaire une cellule photo-électrique contenant du sodium ou du potassium, à condition d'utiliser toujours une même source, le courant produit est rigoureusement proportionnel à l'éclairement dans de très larges limites.

Les auteurs ont utilisé ce fait pour étudier la répartition de l'opacité de plaques obtenues ou photographiant certains spectres de luminescence. Ils se proposaient de localiser la position du maximum d'intensité dans certaines bandes peu intenses et pas très nettes.

Ils employaient une cellule de potassium renfermée dans une boite obscure percée seulement d'une fente étroite (0,1 mm); le cliché étudié, monté sur un support à vis micrométrique était placé en avant de la fente, la lumière d'une lampe à mercure le traversait avant de tomber par la fente sur le métal.

Les courants photoélectriques, très faibles, étaient mesurés à l'électromètre à l'aide d'un dispositif permettant de lire des déviations proportionnelles aux courants.

Les mesures sont faciles et très rapides, plus de 400 lectures peuvent être faites en moins d'une heure.

J. Saphores.

Nouvelle construction de l'appareil de Wulf pour la mesure de la radiation pénétrante. Résultats. — Kolhöster (W). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1066-1069]. — L'appareil nouveau est destiné surtout aux observations en ballon libre, il supporte des variations de pression de 50 cm. de mercure sans perdre de son étanchéité et sans grand changement de sensibilité. Les variations d'origine thermique sont en grande partie évitées. Un nouvel appareil encore plus constant est en construction.

L. Bloch.

REVUE DES LIVRES

Rayons d'électricité positive, par **Thomson (J. J.)** [1 volume 15 × 22, 129 pages. Longmans, Green et C°, Londres].

Ce bel ouvrage de la petite collection des monographies éditée par Sir J.-J. Thomson contient un exposé d'ensemble des remarquables travaux de l'auteur sur les rayons d'électricité positive et leur application à l'analyse chimique. Félicitons l'auteur de cette excellente mise au point et de la belle exécution typographique de l'ouvrage.

L. Brüninghaus.

Les propriétés électriques des flammes et des solides incandescents. — Wilson (H. A.). [1 vol. 14 × 22, 118 p., *University of London Press*, 1912].

Cet ouvrage se présente comme une mise au point rassemblant en un assez court volume les résultats des très nombreuses recherches qui ont été faites sur le sujet surtout depuis le développement de la théorie de J.-J. Thomson. Les chapitres du livre, après avoir précisé l'existence et les caractères des phénomènes qui y sont plus particulièrement étudiés, contiennent une discussion des diverses expériences réalisées et de leurs résultats. Les mémoires cités sont longuement analysés et le corps de l'ouvrage abonde en tableaux, courbes et figures. Analyser les chapitres un à un serait refaire l'analyse de mémoires qui, pour le plupart, ont été cités dans cette revue. Qu'il suffise donc de citer leurs titres pour montrer les renseignements qu'on peut trouver dans le livre :

I. La décharge d'électricité négative par le platine chauffé dans le vide.

II. La décharge d'électricité négative par le platine chauffé dans l'hydrogène et d'autres gaz.

III. La décharge d'électricité négative par des corps variés.

IV. La décharge d'électricité positive par des corps chauffés.

V. La conductibilité de la flamme du bec Bunsen.

VI. La conductibilité électrique des vapeurs salines.

VII. La conductibilité électrique des flammes pour des courants alternatifs de faible période.

VIII. Flammes dans un champ magnétique.

La compétence de l'auteur, qui a fait lui-même avancer l'étude de ces questions, le soin et la clarté avec lesquels les mémoires sont classés et discutés, la copieuse bibliographie font de l'ouvrage un guide très sûr pour qui veut se mettre au courant de cet ordre de recherches. Ce livre présente donc l'utilité et l'intérêt des mises au point sérieuses qui évitent de longs et pénibles travaux bibliographiques, établissent un lien entre les diverses recherches et coordonnent les résultats.

R. Girard.

Méthodes graphiques, par **Runge (C.)** [1 volume 25×32, 148 pages. Columbia University Press, New-York].

Cet ouvrage contient un ensemble de procédés, de calculs et représentations graphiques susceptibles de rendre de grands services aux physiciens.

L. Bruninghaus.

La radioactivité, terrain de recherches pour la théorie des probabilités. — Bortkiewicz (L.), [1 vol. 16-22, 85 fr., *Springer*, Berlin, 1913].

Dans cette brochure l'auteur développe longuement les calculs des probabilités qui peuvent s'appliquer à la radioactivité. Pour se rendre compte si le rayonnement obéit à la loi du hasard, on peut étudier ou bien les fluctuations de l'intervalle entre deux scintillations successives, ou bien les fluctuations du nombre de scintillations se produisant dans un temps donné. L'auteur étudie successivement ces deux questions et applique la théorie aux expériences de Marsden et Baratt d'une part, de Rutherford et Geiger d'autre part. Il applique ensuite à ces expériences la théorie de dispersion de Levis; la dispersion « sous-normale » obtenue peut s'expliquer par l'impossibilité de distinguer deux scintillations trop rapprochées.

Après avoir discuté les bases atomiques et les conséquences de la théorie, il applique toutes les considérations précédentes au cas des expériences de Svedberg (solutions colloïdales) pour lesquelles les fluctuations ne se produisent plus dans le temps, mais dans l'espace. **P. Job.**

Das Leuchten der Gase und Dämpfe, par **Konen (H.)** [1 vol. 16×22, 384 p., Vieweg et Sohn, Braunschweig, 1914. Prix : 12 M. 50].

Ce livre fait partie de la collection « Die Wissenschaft » dont il constitue le Tome 49. C'est assez dire qu'il est conçu dans un esprit purement scientifique et que la vulgarisation n'y tient qu'une place modérée. L'érudition et la compétence bien connues de M. Konen en tout ce qui concerne les problèmes si complexes de la spectroscopie sont la meilleure garantie qu'on puisse offrir au lecteur soucieux de trouver un livre clair, simple, et en même temps documenté, instructif, nourri de faits. Les phénomènes d'émission et d'absorption dans les gaz, à l'étude desquels M. Konen a apporté une contribution si personnelle, forment l'objet principal de ce volume. Mais une attention non moins grande et des développements encore plus complets sont portés à la question, encore si confuse, des régularités spectrales. Le lecteur trouvera ici, sinon des tables ou des formules de lecture facile et d'utilisation immédiate, du moins une accumulation de matériaux dont on pourra, avec quelque travail, tirer grand profit. Les découvertes les plus récentes touchant l'effet Deppler, la fluorescence, la résonance, etc., sont signalés et étudiés d'une façon intéressante. L'ensemble de l'ouvrage constitue un tout parfaitement cohérent, et donne au lecteur une excellente idée de l'état actuel de la spectroscopie.

L. Bloch.

Continuité. — Discours présidentiel à l'Association Britannique, par **Lodge (O.)** [1 volume, (12×19), 118 pages, J. M. Dent, Londres].

Considérations sur la continuité de la matière, que les découvertes de l'atomistique moderne paraissent infirmer. Les conclusions de l'auteur combattent ces tendances ; il est juste de dire cependant que personne n'a jamais pensé prendre la structure granuleuse de l'atome pour base d'une négation absolue de la continuité : nous touchons là des questions du domaine inconnaissable sur lesquelles on peut dire tout ce qu'on veut sans risquer d'être démenti.

L. Bruninghaus.

Traité de chimie minérale. — Erdmann (H.) [1 vol., 530, p. Hermann, Paris, 1914, 10 francs].

Dans le second volume de son *Traité de chimie minérale*, Erdmann a divisé l'étude des métaux en sept groupes, réunissant ensemble ceux qui possèdent les affinités analogues et souvent la même valence. Chaque groupe fait d'abord l'objet d'un exposé général des propriétés communes. Vient ensuite l'étude particulière de chaque métal. Elle comprend : 1° l'origine et la nature des minerais qui le fournissent : c'est une description très complète où le lecteur trouvera des renseignements précis et importants au point de vue minéralogique ; 2° l'exposé des méthodes de préparation ou d'obtention, et c'est surtout au développement des procédés industriels que l'auteur a donné le plus de soin ; 3° les propriétés des métaux et la préparation des nombreux sels qui se rattachent à chacun d'eux constituent une partie importante de ce livre. Il faut dire cependant que ce *Traité de chimie minérale* ne présente pas le caractère d'un livre complet, car bien des faits importants y font complètement défaut. S'il est utile de donner un aperçu assez étendu des procédés industriels, qui permettent de montrer à l'élève ce que peut réaliser la grande industrie, il existe des travaux classiques d'un puissant intérêt qu'il importe de connaître et qui ne doivent pas être omis dans un traité de chimie. C'est ainsi, par exemple, que les belles recherches d'Hackspill sur la préparation des métaux alcalins purs par réduction des chlorures à l'aide du calcium n'y sont pas signalés. Les importantes recherches de Guntz sur l'obtention du strontium et du baryum méritaient une description plus étendue en raison de la méthode élégante employée. Rien, dans le livre, n'indique les difficultés que ce savant a eu à surmonter. Les travaux de Rengade ont jeté un nouveau jour sur les oxydes alcalins, mal connus jusque-là et l'auteur ne les mentionne pas. Les métaux ammoniums, les amidures alcalins, qui ont permis d'effectuer, dans ces dernières années, un très grand nombre de synthèses chimiques auraient dû être traités d'une manière complète. Les complexes métalliques ont fait l'objet de nombreux travaux de la part de Blomstrand, Jorgensen, Werner. Ils ont conduit ce dernier savant à développer l'admirable théorie de l'octaèdre qui a permis de donner une explication rationnelle de la constitution des nombreux composés, qui paraissaient n'avoir lieu entre eux. Ils ne sont pas signalés dans ce livre. Malgré ces lacunes, faciles à réparer dans une nouvelle édition, il est juste de reconnaître qu'il y a, dans le traité d'Erdmann, un très grand nombre de faits nouveaux et de descriptions qui ne sont généralement pas mentionnés dans d'autres livres plus importants. En particulier, l'étude des flammes colorées et des spectres métalliques, celle du radium et des terres rares constituent des chapitres remarquables qui seront lus avec intérêt. Il en est de même des notions fondamentales de métallurgie, de la préparation du carbure de calcium, etc., qui sont traitées avec un soin tout particulier. A ce titre, le livre d'Erdmann peut être recommandé à tous ceux qui désirent se perfectionner dans l'étude de la chimie minérale. **A. Mailhe.**

Le Gérant : Pierre Auger.

75 430. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

ANALYSES

Radioactivité

Analyse des rayons γ des produits du thorium et de l'actinium. — Rutherford (E.) et Richardson (H.). [*Phil. Mag.*, **156** (1913), 937-948]. — Les auteurs continuent avec la même méthode expérimentale l'étude déjà exposée pour les produits du radium [1].

Les résultats sont contenus dans le tableau suivant.

Élément	Poids atomique	Coefficient d'absorption μ, dans l'aluminium		Coefficient d'absorption $\frac{\mu}{d}$ dans l'aluminium	
Radium B. . .	214	230	(cm)$^{-1}$	85	(cm)^{1}
		40		14,7	
		0,51		0,188	
Radium C . .	214	0,115	—	0,0424	—
		45	—	16,5	—
Radium D . .	210	0,99		0,36	
		Types analogues.			
Radium E . .	210	très faibles.		—	
Mésothorium 2.	228	26	(cm)^{1}	9,5	—
		0,116		0,031	
Thorium B . .	212	160	—	59	—
		32		11,8	
		0,36		0,13	
Radioactinium.		25	—	9,2	—
		0,190		0,070	
Actinium B. .		120	—	44	—
		31		11,4	
		0,45		0,165	
Actinium D. .		0,198	—	0,073	—

Dans des considérations générales les auteurs font quelques remarques intéressantes.

Les rayons γ observés peuvent se diviser en quatre groupes ($\mu = 120$ à 230; 26 à 45; 0,36 à 0,51; 0,115 à 0,198).

Ces rayons γ semblent se produire dans les produits à rayonnement β sans qu'on aperçoive bien nettement la correspondance dans les séries en ce qui concerne les intensités relatives.

Il est remarquable sur le tableau que les trois produits β qui se correspondent dans les séries radioactives émettent des rayons γ qui se correspondent aussi. La même remarque s'impose pour le radium C, le thorium D et l'actinium D. On peut penser que ce fait correspond à une grande analogie dans la construction électronique de l'atome.

Il est aussi intéressant de voir si la comparaison des rayons du thorium et de l'actinium ne pourrait donner de renseignements sur le poids atomique de l'actinium. De l'analogie complète des propriétés radioactives on peut induire que l'actinium B a un poids atomique voisin de celui du thorium B (212), et de même pour le radioactinium et le mésothorium 2. Cela permet de calculer le poids atomique de l'actinium et de lui assigner la valeur 228 ± 2, ce qui le fait dériver de l'uranium ou de l'ionium.

R. Girard.

La fluctuation de l'ionisation due aux rayons γ. — Durbidge (P. W.) [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1913), 45-57]. — Ce travail est la continuation de celui de Laby sur la fluctuation de l'ionisation produite par rayons γ.

Il existe deux manières d'envisager les rayons X ou les rayons γ : propagation avec un front d'onde continu, propagation avec un front d'onde discontinu. Les expériences de l'auteur semblent conduire à la conclusion que c'est cette dernière manière de voir qui est exacte.

L'électromètre à fil qui sert à faire la mesure est relié, d'une part à une résistance-fuite de Bronson, d'autre part à la chambre d'ionisation où se produisent les fluctuations. Ces dernières sont enregistrées photographiquement.

La fluctuation absolue du nombre d'ions formés Δ était évaluée par la relation :

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2\overline{\delta^2}C}{e^2 S^2 R}.$$

$\overline{\delta^2}$ est le carré moyen de l'écart en millimètres de l'image du fil de l'électromètre à partir de la position d'équilibre moyenne, C la capacité en centimètres, R la résistance en unités électrostatiques, S la sensibilité en millimètres de déviation par volt, e la charge électronique électrostatique.

Toutes ces quantités s'évaluent expérimentalement.

$\overline{\delta^2}$ est mesuré directement sur le film photographique. La source de rayons γ est un échantillon de radium de 4,1 milligrammes revêtu d'un écran arrêtant tous les rayons β. Il est placé à des distances variables de la chambre d'ionisation, de manière à faire varier l'angle solide des rayons γ utilisés. On pouvait également, dans ces expériences, remplir la chambre d'ionisation de gaz différents.

Si l'on fait varier l'angle solide du faisceau, le rapport des fluctuations absolues $\frac{\overline{\Delta_1^2}}{\overline{\Delta_2^2}}$ pour deux positions doit être égal au rapport des ionisations $\frac{I_1}{I_2}$ dans la théorie du front d'onde discontinu, à $\frac{I_1^2}{I_2^2}$ dans la théorie du front d'onde continu. L'auteur trouve par exemple :

Gaz	Distance du radium	Fluctuation absolue	Rapport des fluctuations	Ionisation	Rapport des ionisations
CO^2	2	23,0.10^{10}	7,7	1,54	6,7
»	17	3,0		0,23	
Air	2	14,0	9,3	0,93	6,7
»	17	1,5		0,14	
CO^2	2	26,0	5,9	1,39	6,6
»	17	4,4		0,21	
		Moyenne	7,6	Moyenne	6,7

1. *Le Radium*, **10** (1913).

De ces résultats et de la comparaison des différents gaz l'auteur conclut à la discontinuité du front d'onde et critique les résultats que E. Meyer a obtenus sur ce même sujet et par une méthode analogue. E. Henriot.

Réflexion des rayons γ par les cristaux. — Rutherford (E.) et D. C. Andrade (E. N.) [*Nat.* **92** (1913) 26]. — Expériences ayant pour but de mesurer l'intensité des rayons γ réfléchis par un cristal sous divers angles d'incidence. La source d'émission des rayons γ était une ampoule pouvant laisser passer les rayons α et contenant environ 100 millicuries d'émanation, les rayons γ provenaient du radium B et C. Un cône divergent de rayons tombait sur un cristal de sel gemme, et la distribution de la radiation réfléchie était étudiée photographiquement. La source avait été tout d'abord disposée de façon à ce que la radiation fasse un angle de 9° avec la face du cristal; d'après les constantes du cristal on avait pu calculer que la radiation γ émise par le radium B, et pour laquelle $\mu = 40$ devait être réfléchie suivant cet angle si elle était homogène. Un groupe de lignes fines comprises entre 8 et 10° ont été observées sur la plaque. De semblables résultats ont été obtenus avec un cristal de ferrocyanure. En examinant la réflexion sous un angle de 2°, une autre série de lignes fines a été trouvée sur la plaque.

Ces expériences montrent que la radiation γ pour laquelle $\mu = 40$ est complexe, et consiste en plusieurs groupes de rayons de longueur onde bien définie. E. Salles.

Numération des particules β réfléchies et transmises. — Kovarik (A. F.) et Mc Keehan (L. W.). [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 149-150]. — La méthode employée était celle de Geiger[1]. On a trouvé que le nombre de particules β du RaE et du dépôt actif du Th transmises par des feuilles d'Al ou Sn décroissait plus rapidement qu'une exponentielle; de plus le rapport du nombre des particules réfléchies à celui des particules transmises était inférieur au rapport des ionisations produites par le faisceau réfléchi et le faisceau incident. On a tenu compte de la correction provoquée par la radiation γ.

A. Foch.

Absorption des particules β par les gaz. — Kovarik (A. F.). [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 150-151]. — On détermine l'absorption d'un faisceau de rayons β en faisant passer ce dernier dans une chambre d'ionisation placée dans une enceinte dont on fait varier la pression; les mesures sont ensuite ramenées à la pression atmosphérique. On trouve ainsi les coefficients suivants :

Substances	Coefficients d'absorption	
	Air	CO_2
Ra E	0,0151^{cm}	0,0298
Ra D dur	0,086	0,157
— mou	0,64	1,48
U X dur	0,0063	0,0116
— mou	0,12	0,24
Dépôt actif de Ac dur	0,0091	0,0175
— mou	0,35	
— Th dur	0,00683	0,01293
— mou	0,09	0,14

A. Foch.

Sur l'uranium Y. — Hahn (O.) et Meitner (L.). [*Phys., Zeitschr.*, **15** (1914) 236]. — Antonoff a fait connaître en 1911 l'existence d'un nouveau produit radioactif de l'uranium qu'il a appelé uranium Y. L'existence de ce corps résulte du fait qu'en précipitant l'uranium X par la méthode au fer on obtient des préparations dont la désintégration initiale est toujours plus rapide que celle de l'uranium X pur, si toutefois on fait les mesures d'activité de façon à utiliser les rayons β mous. Antonoff avait conclu de là que l'uranium Y émet des rayons β mous. et qu'il est un produit direct de l'uranium tout comme l'uranium X. C'est le second exemple connu de bifurcation dans une série radioactive.

Les résultats d'Antonoff ont été critiqués par A. Fleck, qui les a rapportés à la présence du thorium comme impureté probable de l'uranium. Mais, Antonoff d'une part, Soddy d'autre part, en refaisant des expériences indépendantes sont arrivés à la conclusion que l'uranium Y existe réellement, que sa durée de vie doit être comprise entre 24 et 36 heures, et qu'il doit participer pour 2 pour 100 environ au rayonnement β de l'uranium X.

O. Hahn et L. Meitner ont de leur côté mis hors de doute l'existence du nouveau produit. Ils ont d'abord purifié rigoureusement l'uranium (20 grammes de nitrate d'uranium anhydre) de tout l'uranium X qu'il pouvait contenir au moyen de 5 précipitations successives par la méthode au fer. L'uranium ainsi purifié a été étudié au point de vue de la réapparition progressive du rayonnement β à l'aide de deux électroscopes dont un seulement était sensible aux rayons β mous. On a toujours trouvé que dans ce dernier les courbes d'activité β présentaient une chute initiale plus grande que celle qui correspondrait à l'uranium X. Pour démontrer que l'effet ne pouvait être dû à des traces de thorium B, il a suffi d'étudier la même préparation, rigoureusement purifiée d'uranium X à un moment donné, en y faisant des précipitations à intervalles de temps convenables. Comme le thorium suit toutes les réactions de l'uranium X, on l'éliminerait ainsi progressivement et le rayonnement β mou observé devrait diminuer d'une épreuve à l'autre. En réalité, ce rayonnement demeurait constant pour des temps d'accumulation égaux, ce qui montre qu'il est dû à un produit venant de l'uranium lui-même et ne pouvant contenir du thorium B qu'en quantité négligeable.

Un grand nombre de courbes de désactivation ont été construites en coordonnées logarithmiques. Les droites ainsi obtenues ont un coefficient angulaire, correspondant à une durée de vie de 24 à 26 jours. Les durées de vie les plus longues ont été obtenues avec les produits précipités en dernier lieu, et ici il est naturel de songer à une contamination par des traces de thorium B. En effet, malgré sa présence en faible quantité, le thorium B peut influencer la durée de vie apparente du nouveau produit, lui-même présent en petite quantité. De fait O. Hahn et L. Meitner ont pu mettre en évidence la présence du thorium B à la proportion de 1 pour 100 au plus de l'uranium Y (et de 1 pour 10000 de l'uranium). Cette faible teneur en thorium B suffit à modifier un peu les premières courbes de désactivation. Aussi le nombre le plus digne de confiance pour la constante de temps de l'uranium Y est celui qu'ont fourni les dernières fractions. Les auteurs indiquent la valeur 25,5 heures avec une erreur problable de 0,5 heure environ.

Les propriétés chimiques de l'uranium Y sont les mêmes que celles de l'uranium X et par conséquent du thorium. On peut l'entraîner par le sulfate de baryte aussi bien que par l'hydrate de fer, contrairement à ce qu'avait cru observer Antonoff.

L'uranium Y tétravalent doit donc provenir de l'uranium

1. *Le Radium*, **10** (1913).

par une transformation α. Pour le moment on ne peut décider s'il dérive de l'uranium I en même temps que l'uranium X ou de l'uranium II en même temps que l'ionium. Si l'on pouvait dénombrer séparément les rayons α de l'uranium I et de l'uranium II en se fondant sur leurs différences de parcours, la question pourrait être résolue, car dans le premier cas le nombre des rayons α de l'uranium I devrait être un peu supérieur à celui des rayons α de l'uranium II. L. Bloch.

Les radioéléments comme indicateurs en chimie analytique. — Paneth et Hevesy [*Sitzber. d. Kais. Akad,. Wiss., Wien.*, **122**, avril 1913]. — Puisquele Radium D est inséparable du plomb, on pourra doser des quantités très faibles de plomb en ajoutant un peu de radium D que l'on dosera par sa radioactivité.

En attendant que l'équilibre radioactif soit établi (quelques semaines) on pourra doser jusqu'à 10^{-12} gr. de Radium D.

Les auteurs ont ainsi pu, en précipitant 10 mg de $PbCl^2$ additionnés de 10^{-6} gr. de RaD par le chromate de potassium, déterminer la solubilité du chromate de plomb ($0^{mg},012$ par litre à 25°).

De même $0^{mg},37$ de PbS se dissolvent dans un litre à 25°; en présence de H^2S on n'a plus que $0^{mg},156$ par litre.

D'autres élements que le RaD (ThB, RaB AcB) permettraient des dosages analogues pour le Bi, le Th, l'Ac.

P. Job.

Essais de séparation du Radium D et du Plomb — Paneth (F.) et Hevesy (G.) [*Sitzber. d. Kais. Akad Wiss., Wien.*, **122**, avril 1913]. — Le radium D est cet élément à vie assez longue, n'émettant pas de rayonnement, mais donnant naissance au Radium E (rayons α) et au Radium F (rayons β), et qui est identique au Radioplomb de Hofmann et Strauss.

Aucun des essais effectués pour le séparer du plomb n'a donné de résultat. Seul Szilard a cru, mais à tort selon les auteurs, avoir obtenu une concentration du Radium D.

Les auteurs ont essayé de concentrer cet élément par précipitation, par oxydation à l'état de métal tétravalent, par entraînement, par distillation à l'état de chlorure, par électrolyse de sels dissous ou fondus, par diffusion ou par dialyse et n'ont obtenu aucune trace de séparation.

P. Job.

Sur l'extraction du polonium. — Paneth (F.) et v. Hevesy (G.) [*Sitzb. Akad. d. Wiss. in Wien*, **122**, juin 1913]. — Les auteurs ont préparé le polonium avec un très bon rendement en électrolysant des solutions de radioplomb avec un potentiel cathodique ne dépassant pas 0,08 volt (par rapport au mercure), si l'on veut obtenir une préparation exempte de RaE. Si l'on consent à déposer en même temps que le polonium le RaE sur la cathode on peut employer des densités de courant plus fortes et des potentiels allant jusqu'à 0,5 volt. Le polonium ainsi obtenu est exempt de plomb. La meilleure manière de le purifier complètement est la distillation à haute température (1000°) dans un courant très lent d'hydrogène ou de gaz carbonique. Cette opération se fait commodément dans un tube de quartz. Pour éviter qu'une partie du polonium se dépose trop loin ou soit entraînée par le gaz, il convient de suspendre dans la région du tube où la température est 700°-900°, une petite lame de platine ou de palladium. Ces matières possèdent la propriété de capter la presque totalité du polonium. On peut arriver ainsi par distillations successives à une pureté parfaite et les auteurs espèrent obtenir des préparations assez intenses pour permettre un examen spectroscopique.

L. Bloch.

Sur les solutions colloïdales de substances radioactives. — Paneth (F.) [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, **122**, Juillet 1913]. — L'analogie du radium E avec le bismuth et du polonium avec le tellure laissait à supposer que, comme le bismuth et le tellure, les éléments radioactifs dont il s'agit doivent avoir une forte tendance à l'hydrolyse. C'est ainsi que les nitrates en solution neutre doivent tendre à former un hydrate colloïdal. C'est en effet ce qu'on a constaté. Les procédés de purification et de concentration par dialyse, qui ont donné d'assez bons résultats dans le cas du Ra E et du polonium, doivent donc leur succès au caractère colloïdal des hydrates correspondants analogues à l'hydrate de bismuth. L'addition d'acide libre empêche la formation de l'hydrate colloïdal.

L. Bloch.

Note sur la couleur des zircons et son origine radioactive. — Strutt (R. J.). [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1914) 405-407]. — On trouve des zircons de différentes couleurs. Deux variétés brunes : l'une opaque (variété commune), l'autre rougeâtre et transparente connue sous le nom d'hyacinthe. La variété opaque se rencontre surtout dans les roches plutoniques (syénites) et les roches transparentes seulement dans les basaltes.

Les zircons hyacinthes perdent leur couleur quand on les chauffe au-dessus de 300°. Une élévation de température les rend thermoluminescent; une deuxième élévation ne produit plus aucune action. Ils recouvrent ces propriétés sous l'influence du radium. Comment expliquer que les zircons qui ont été fondus dans leur gangue à de très hautes températures présentent actuellement ces propriétés? Il est naturel de supposer que la couleur et la thermoluminescence ont été rétablies par l'action lente du radium qu'ils contiennent.

D'ailleurs la couleur réalisée est *saturée*, c'est-à-dire qu'elle n'augmente pas sous l'influence d'une action nouvelle du radium. De telle sorte qu'une évaluation de l'âge du minerai par le calcul du temps nécessaire pour le colorer ne pourrait donner qu'un âge minimum. Une telle évaluation est d'ailleurs délicate à cause du très faible pouvoir pénétrant des rayons α.

Les zircons opaques ne sont pas thermoluminescents et ne le deviennent pas sous l'influence du radium. Ils ne sont pas décolorés par un chauffage modéré. La différence avec les zircons hyacinthes tient sans doute à ce que ces derniers ont subi l'action d'un bain de basalte fondue. En effet, en maintenant pendant 24 heures des zircons bruns dans un bain de basalte fondue on a obtenu des variétés presque transparentes et qui devenaient rougeâtres et thermoluminescentes sous l'influence du radium. A. Boutaric.

Expériences sur l'action de décharges électriques dans l'hélium sur l'émanation du radium. — L. Bruner et E. Bekier. [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 241]. — Les auteurs ont recherché si, conformément aux analogies de la mécanique chimique, la réaction Émanation → Ra A + α est influencée par la présence d'un des éléments constituants en excès (atomes d'hélium chargés). A cet effet ils ont fait passer la décharge dans un tube contenant à la fois de l'émanation et de l'hélium et ont cherché à voir si la vitesse de destruction de l'émanation est modifiée. Les résultats jusqu'ici ont été négatifs.

L. Bloch.

Électronique

Méthode modifiée pour la détermination de $\frac{e}{m}$ et de v pour les rayons cathodiques. — Jones

(**L. T.**) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 61-62]. — Un faisceau de rayons cathodiques se déplace dans un champ électrostatique uniforme produit par un condensateur dont une armature est recouverte par une plaque photographique et où un solénoïde peut produire un champ magnétique uniforme. Le faisceau soumis à l'action de ces deux champs trace sur la plaque une portion de cercle permettant de déterminer $\frac{e}{m}$ et v.

L'auteur indique deux causes d'erreur; la plus importante, selon lui, se trouve dans la mesure de la déviation magnétique ; la présence du verre de la plaque en modifiant le champ électrique, n'influe que peu sur la valeur de $\frac{e}{m}$. Il estime que cette méthode est une des plus précises.

A. Foch.

Sur le nombre des électrons libres dans les métaux. — **Herzfeld (K.)** [*Physik. Zeitschr.*, **14** (1913) 1119-1122]. — Il semble possible d'appliquer au gaz « électrons » la formule établie par Sackur, Tetrode, et autres dans le cas des gaz ordinaires.

$$n = \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V_0 T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{L_0}{RT}}$$

On trouve, en faisant des simplifications acceptables, que dans le cas du platine par exemple le nombre des électrons n'est que 1/600e de celui des molécules. On s'expliquerait alors qu'ils n'apportent aucune contribution sensible à la chaleur spécifique aux températures ordinaires.

L. Bloch.

La masse inerte d'électrons animés de grandes vitesses. — **Schaefer (C.)** [*Physik. Zeitschr.*, **14** (1913) 1117-1187]. — L'auteur a refait en collaboration avec Neumann en se servant de l'appareil de Bucherer des déterminations du rapport $\frac{e}{m}$. Il trouve la valeur $1{,}765.10^7$.

L. Bloch.

Sur les mouvements browniens dans un champ de rayonnement. — **Fokker (A.)** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 96-98]. — Un électron libre ou un miroir parfait abandonné dans un champ de rayonnement prend une force vive moyenne d'agitation due au mouvement brownien produit par les fluctuations du rayonnement. La valeur moyenne de cette force vive est 24 fois plus petite que celle qui résulterait de l'échange par chocs (équipartition de l'énergie). L. Bloch.

Contribution à la théorie et au calcul des électrons et des ions optiques. — **Kilchling (K.)** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914), 89-96]. — L'auteur applique le mode de calcul de Drude au rapport $\frac{pe}{m}$ pour les électrons dans l'ultraviolet. Il utilise les données numériques de Martens sur la fluorine, la sylvine, le sel gemme, le spath et le quartz. Il applique aussi la théorie de J.-J. Thomson, pour les résonateurs moléculaires dans l'infra-rouge en tenant compte de l'amortissement et il en tire les valeurs de $\frac{pe}{m}$ pour les corps précédents dans l'infra-rouge. Pour l'eau le calcul se fait en partant de la courbe d'absorption. Les valeurs de $\frac{pe}{m}$ se correspondent bien pour les corps cristallisant dans le même système et pour les longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption. L. Bloch.

Forces thermo-électriques des conducteurs pauvres en électrons. — **Weissenberger (A.)**. [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 105]. — L'auteur a mesuré l'effet Peltier en contact filament Nernst-platine et manchon Auer-platine. La force thermo-électrique est négative dans les deux cas. Il en est ainsi encore pour le quartz à 800°. Il n'y a pas de polarisation sensible. Au contraire, le verre et différents silicates donnent lieu à des forces thermo-électriques d'un tout autre ordre, beaucoup plus variables, et affectées de polarisation. L. Bloch.

L'électron considéré comme particule pulsante de vitesse de pulsation constante. — **Korn (A.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1109-1111]. — M. Korn cherche à étendre aux électrons la théorie bien connue des sphères pulsantes de Bjerknes. On sait que deux sphères plongées dans un fluide incompressible et soumises à des pulsations périodiques paraîtront s'attirer en raison inverse du carré des distances si les pulsations sont synchrones, se repousser s'il y a opposition des phases. On peut étendre cette théorie aux électrons, avec un simple renversement du signe des effets, à condition de compléter les hypothèses hydrodynamiques usuelles par un principe nouveau, que M. Korn appelle principe d'individualité des particules pulsantes et qui consiste à attribuer à chaque particule une énergie vibratoire constante. L. Bloch.

Sur les vitesses intra-atomique et vibratoire des électrons de séries. — **J. Stark.** [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 265]. — Les électrons qui émettent les raies de séries ont une vitesse qui peut se décomposer en une somme de trois termes : vitesse d'entraînement v_a de l'atome, vitesse relative v_i par rapport au centre de gravité de l'atome, vitesse vibratoire v_e au moment de l'émission lumineuse. Une force donnée, qu'elle soit d'origine magnétique (effet Zeeman) ou électrique (effet Stark) doit toujours avoir le même effet sur les changements de période de l'électron. La présence du terme v_a explique l'élargissement sous l'action de la température des raies dédoublées magnétiquement ou électriquement. L'existence du phénomène de Zeeman dans les champs intenses prouve que le terme v_i est inférieur à 2×10^5. L'existence de l'effet Stark prouve que la force de rappel de l'électron sur son orbite ne peut être quasi-élastique qu'en première approximation, pour des forces faibles, et l'on conclut de là que le terme v_e est inférieur à 2.10^5 cm.sec.$^{-1}$.

L. Bloch.

Détermination de $\frac{e}{m}$ au moyen de courants thermioniques. — **Dushman (S.)** [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 65-66]. — Langmuir [*Phys. Zeit.*, **2** (1913) a montré que le courant allant d'un filament chauffé à une anode cylindrique coaxiale est lié à la différence de potentiel V entre les armatures par la formule

$$i = \frac{2\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\frac{V^{\frac{3}{2}}}{r}. \qquad (1)$$

Dushman emplie un fil de tungstène et une anode de molybdène de 7,62 cm de long, les corrections d'extrémités étant supprimées au moyen d'anneaux de garde. Sans précautions spéciales, la formule (1) se vérifie à 1 pour 100 près, donnant pour $\frac{e}{m}$ la valeur $1{,}76 \times 10^{-7}$.

A. Foch.

Appareil servant de modèle pour le phénomène de Zeemann. — **Spies (P.)** [*Physik. Zeitschr.*, **14**

(1913) 1179]. — Appareil très simple consistant en deux poulies se commandant l'une l'autre en même temps que l'une peut tourner autour de l'autre. En choisissant convenablement le rapport des rayons on arrive à dessiner au moyen d'une marque lumineuse fixée à la seconde poulie des trajectoires étoilées semblables à celles de l'électron autour du centre de l'atome. L. Bloch.

Quelques remarques sur l'action du champ magnétique sur les raies spectrales à satellites. — **Voigt** (**W.**) [*Ann. d. Phys.*, **42** (1913) 815-824]. — L'auteur applique l'hypothèse du couplage des électrons à l'action du champ magnétique sur les raies à satellites. Il suppose α électrons libres pour la raie principale liés à un électron pour chaque satellite.

Les formules obtenues expliquent les phénomènes observés par Richter, Wali-Mohammad, Lohmann, etc.

P. Job.

La décharge par lueur dans les champ cylindriques sous la pression atmosphérique. — **Scheffers** (**V.**) [*Phys. Zeitschr.* **14** (1913], 981-988]. — Étude expérimentale portant sur des condensateurs cylindriques dont l'armature extérieure est un tube de plusieurs centimètres de diamètre, l'armature intérieure un fil fin de 0,1 à 0,001 cm. Formules empiriques représentant le potentiel de décharge en fonction de ces diamètres.

L. Bloch.

Décharge dans un champ magnétique. — **Earhart** (**R. F.**) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 103-114]. — Après un bref historique des recherches antérieures, l'auteur décrit son appareil essentiellement composé d'une enceinte où l'on peut faire varier la pression du gaz étudié et mastique sur deux électrodes permettant d'y faire régner un champ uniforme de l'ordre de 500 volts/cm. Le tout peut être placé dans l'entrefer d'un électro produisant un champ de 10 000 gauss parallèle au champ électrique. Il existe pour les gaz étudiés (air, H et CO_2) une pression critique au-dessus de laquelle tout champ magnétique réduit le courant passant par décharge sous un voltage donné, en dessous de laquelle les champs magnétiques faibles augmentent le courant et les champs forts le diminuent; en dessous de la pression critique, existe donc une valeur critique du champ magnétique à partir de laquelle ce dernier affaiblit le courant et qui est d'autant plus grande que la pression du gaz est plus faible. A. Foch.

Sur la théorie de la décharge (**II**). — **R. Holm.** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 289]. — Dans cette seconde partie de son mémoire. l'auteur traite de l'influence du diamètre du tube sur la colonne positive dans un tube cylindrique et parle incidemment de la luminescence des gaz par chocs des électrons. L. Bloch.

Notes sur une théorie des quantums. — **Lewis G. N.**) et **Adams** (**E. Q.**) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 92-102]. — Exposé autant philosophique que physique. Après avoir rappelé les rapports bien connus entre les unités fondamentales (longueur, ..,) et les unités dérivées (volume,...), les auteurs indiquent que le principe de relativité en traitant le temps comme l'espace, permet d'employer pour les longueurs et les durées une même unité, de dimensions (I); la masse est une grandeur à part de dimensions (M); dans un tel système l'énergie (L^2MT^{-2}), l'accélération (LMT^{-2}) ont donc pour dimensions (M), (MI^{-1}) etc; un raisonnement dont le principe est dû à Planck, permet de donner à la température les dimensions d'une énergie (M); il en résulte que la charge électrique e, la constante a de la loi de Stefan et la constante h de Planck auront pour dimensions $\left(M^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}}\right)$ $(M^{-3}I^{-3})$ et MI, d'où on peut attendre que le carré du quantum d'électricité, a et la racine $-\frac{1}{3}$ de h ne différeront que par un facteur numérique.

Des considérations de dimensions et l'hypothèse qu'un certain facteur numérique est égal à l'ûnité donnent pour la valeur de a le nombre $5{,}70 \times 10^{-5}$; on sait que la valeur donnée par Coblentz comme le plus probable est $5{,}7 \times 10^{-5}$.

Les auteurs terminent en annonçant un travail analogue sur la constante h de Plank; ils se proposeront de montrer que le quantum d'énergie n'est nullement indispensable pour l'explication des phénomènes où on l'a introduit.

A. Foch.

Radiations

Sur l'origine du rayonnement du corps noir. — **Walker** (**G.**). [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1914), 393-398.] — La formule du rayonnement de Planck représente bien les données expérimentales. Mais si son expression est correcte, les équations de la dynamique et de l'électrodynamique doivent être en défaut. Telle n'est pas la pensée de l'auteur qui a cherché une explication dynamique des faits observés.

Si l'émission dans un intervalle $d\lambda$ est exprimée par

$$\varphi(\lambda, \theta)\, d\lambda,$$

on sait (lois de Stephan et de Wien) que l'expression $\theta^{-5}\varphi(\lambda, \theta)$ doit être une fonction du produit $\lambda\theta$. L'auteur prend la formule

$$\varphi(\lambda, \theta) = K\theta^5 \frac{\lambda^4\theta^4}{[(\lambda^2\theta^2 - a^2)^2 + b^2\lambda^2\theta^2]^2}$$

qui satisfait aux conditions suivantes :

1° Elle donne la loi de Stephan;

2° Elle donne la loi de Wien; on a :

$$\lambda_m . \theta = a;$$

3° Elle vérifie la condition que le maximum du rayonnement aux diverses températures varie comme θ^5 :

$$\varphi \max = K\theta^5/b^4;$$

4° Elle devient pour les grandes longueurs d'onde

$$\varphi = K\theta/\lambda^4$$

(formule de Lord Rayleigh).

Pour comparer aux données expérimentales sur le rayonnement dans les courtes longueurs d'onde établies par Lummer et Pringsheim, l'auteur pose $b^2 = 4a^2$; φ prend alors la forme la plus simple

$$\varphi = K\theta^5 \left(\frac{\lambda\theta}{\lambda^2\theta^2 + a^2}\right)^4$$

et l'on a $\lambda_m\theta = a = 2940$. La courbe calculée pour $\theta = 1450°$ abs. concorde avec les données de l'expérience aussi bien, sinon mieux, que celle établie d'après la formule de Plank.

La formule est empirique. Mais par sa forme elle montre qu'il est sans doute possible de la déduire de l'étude d'un système obéissant aux lois de la dynamique de Newton et de l'électrodynamique de Larmor.

Suit une discussion des équations du mouvement d'un système constitué par une particule positive relativement stationnaire autour de laquelle circule un électron.

Remarque. — La fonction de Plank a été utilisée par Einstein et Nernst à l'explication de la variation des chaleurs spécifiques avec la température. Par un raisonnement semblable, l'auteur calcule qu'avec une expression du rayonnement de la forme $\theta^5\left(\frac{\lambda\theta}{\lambda^2\theta^2+a^2}\right)^4$, la chaleur atomique varie comme

$$\left(\frac{\theta^2}{\theta^2+\theta_0{}^2}\right)^4\left[1+\frac{8\theta_0{}^2}{\theta^2+\theta_0{}^2}\right]$$

expression qui s'accorde avec les observations de Nernst.

A. Boutaric.

Sur la diffraction de la lumière par des particules de grandeur comparable aux longueurs d'onde. — **Keen** (**A.**) et **Porter** (**W.**) [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1914) 370-376]. — Quand on produit, dans une solution d'hyposulfite de soude, un précipité de soufre par l'action d'un acide faible, on a un milieu trouble qui, interposé sur le trajet de rayons lumineux, laisse passer de préférence les rayons rouges. Cependant, à mesure que le temps croît, les particules augmentant de grosseur (et peut-être de nombre), la solution après avoir été presque opaque redevient transparente et *transmet plus facilement le bleu.* La lumière transmise, à ce moment de couleur bleutée, vire peu à peu à l'indigo, puis au vert, et finalement au blanc.

Les auteurs se sont proposé d'étudier ce phénomène en mesurant au spectrophotomètre l'intensité de la lumière transmise pour deux longueurs d'onde, $\lambda = 475$ et $\lambda = 660$. Le milieu trouble était constitué par le mélange d'une solution d'hyposulfite à 0,051 moléc. gr. par litre et d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,106 moléc. gr. par litre. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 1, page 372 : au début l'intensité de la lumière bleue décroît plus rapidement que celle de la lumière rouge; au bout de 8 minutes le bleu est minimum et commence à croître, tandis que le rouge décroît jusqu'à son minimum (couleur résultante pourpre); ensuite les courbes se relèvent, le bleu domine d'abord, puis son intensité se rapproche de celle du rouge (couleur résultante blanche).

La grosseur des particules, mesurée 10 minutes après la formation du précipité, a été trouvée comprise entre 6 et 10 μ. A signaler une augmentation de la vitesse de croissance du précipité quand la température s'élève.

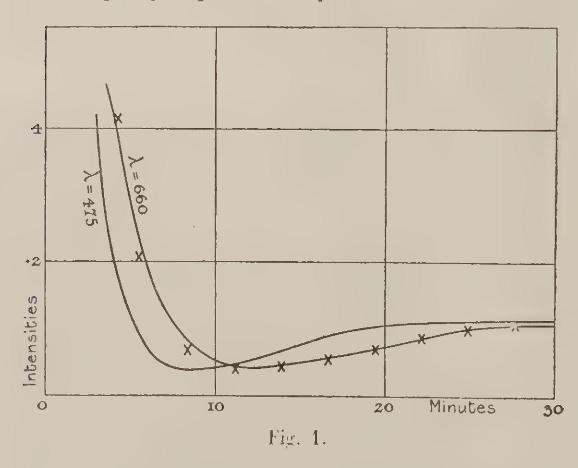


Fig. 1.

Les courbes de la figure 1 peuvent donner des renseignements sur cette vitesse. Si on augmente les abscisses des points correspondant au bleu dans le rapport des longueurs d'onde, les points obtenu (points tracés en croix) se placent sensiblement sur la courbe relative au rouge. Il en résulte que l'intensité de la lumière transmise peut être considérée comme une fonction de $\frac{t}{\lambda}$. Or, d'expériences de Lord Rayleigh sur des précipités du même ordre, il résulte que l'intensité peut être considérée comme fonction de $\frac{d}{\lambda}$ (d = diamètre). D'où il résulte que le diamètre doit croître proportionnellement au temps.

Il est assez facile d'en rendre compte théoriquement. On peut admettre que la libération d'acide hyposulfureux par HCl est instantanée. La solution est alors sursaturée par rapport au soufre. Un dépôt se produit brusquement qui s'accroît ensuite : la vitesse $\frac{dx}{dt}$ de croissance du précipité de soufre varie : 1° en raison directe de l'excès de soufre $a - x$ qui est encore dissous; 2° en raison directe de la surface totale des grains formés, laquelle varie elle-même comme $x^{\frac{2}{3}}$ d'où

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{K}\, x^{\frac{2}{3}}(a-x).$$

Au début $a - x$ peut être regardé comme sensiblement constant et on a :

$$x^{\frac{2}{3}} = \text{const.} \times t,$$

le diamètre serait une fonction linéaire du temps.

A. Boutaric.

Observations sur la solution réflective des solutions dans l'infra-rouge. — **Angström** (**A. K.**). [*Phys. Zeit.*, **3** (1914) 47-55]. — Afin de déterminer l'influence d'un corps dissous sur la période des électrons du solvant, l'auteur utilise la réflexion sélective que présente ce dernier au voisinage des bandes d'absorption. La méthode consiste à mesurer par un radiomètre de Nichols l'énergie d'une portion déterminée du spectre réfléchie soit par un miroir de pouvoir réflecteur supposé égal à 1, soit par une surface d'eau pure, soit par une surface d'eau ayant dissous un sel déterminé.

La bande présentée par l'eau dans le voisinage de 3 μ a été spécialement étudiée. Alors que pour les corps ne formant pas d'hydrates, tels que NaCl, KNO_3 etc., le maximum du pouvoir réflecteur a lieu à 3,2 μ comme pour l'eau pure, pour les corps susceptibles de donner des hydrates tels que $CaCl_2$ ou $SrCl_2$, ce maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde; si le corps étudié est un véritable hydrate, tel que KOH ou NaOH, ce déplacement peut atteindre 0μ,2.

Enfin l'acide sulfurique concentré $\left(\text{à } \frac{98}{100}\right)$ présente un maximum de pouvoir réflecteur à 3μ,55, caractéristique du groupe OH; ce maximum se déplace vers 3μ,2 à mesure qu'on augmente la dilution et sa valeur présente un maximum pour une concentration voisine de 0,75.

A. Foch.

Dispersion infra-rouge des cristaux diatomiques — **W. Dehlinger.** [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) p. 276]. — Application des calculs de Born et V. Karman au cas d'un réseau cubique formé d'atomes de deux espèces (cas de NaCl, CaF_2 KCl). Déduction d'une formule de dispersion identique à celle de Ketteler-Helmholtz. L'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant sans qu'il soit nécessaire d'admettre plus d'une seule fréquence de rayons restants.

L. Bloch.

Recherches expérimentales sur les spectres d'émission des gaz usuels. — **Croze** (**F.**), [*Thèse*

1913]. — L'auteur s'est proposé d'étudier la structure des spectres de quelques gaz, dont l'intérêt est considérable au double point de vue spectroscopique et astronomique : l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Il a complété dans l'infra-rouge, aussi loin que le permet la méthode photographique, la description des spectres de lignes ou bandes de ces gaz, dans le but principal d'en poursuivre le classement en séries, en s'aidant de l'observation du phénomène de Zeeman.

Les points saillants de cet intéressant travail sont les suivants :

1° Découverte de nombreuses lignes ou bandes nouvelles dans la région comprise entre 5 000 et 9 000 UA. Notons en particulier 98 lignes du spectre secondaire de l'hydrogène ; 31 lignes du spectre élémentaire de l'oxygène ; 16 bandes du premier groupe positif de l'azote ; 2 bandes du spectre cathodique de l'oxygène ;

2° Résolution en lignes des bandes négatives de l'oxygène et des bandes les plus intenses du premier groupe positif de l'azote, et distribution de ces lignes en séries.

3° Etablissement de huit séries arithmétiques parmi les lignes du spectre secondaire de l'hydrogène insensibles au champ magnétique.

4° Mesure de l'effet Zeeman dans les spectres de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote ;

5° Vérification de l'inexistence de l'effet Zeeman sur les bandes du deuxième groupe positif et du groupe négatif de l'azote, du spectre de Swan, de l'oxyde de carbone et des bandes de cyanogène du groupe λ 3883 ;

6° Constatation de l'inexistence de l'effet Zeeman sur les queues des bandes du cyanogène produites pour la première fois dans l'étincelle de self-induction ;

7° Découverte du phénomène de Zeemann relatif aux bandes résolues du premier groupe positif de l'azote ;

8° Confirmation de la résolubilité des bandes du fluorerure de calcium. L. Bruninghaus.

Recherches dans l'ultraviolet extrême. — Wolf (K.) [*Ann. d. Phys.*, **42** (1913), 825-839]. — L'auteur a étudié avec des lampes à arc en quartz les spectres ultraviolets du zinc, du cadmium et du mercure jusqu'à la limite de transparence de la fluorine. Il vérifie que les formules de Paschen (*Ann. d. Phys.*, 35-860, 1911) s'appliquent aux séries de raies de ces spectres. En admettant que ces formules sont rigoureuses, on peut, en prenant pour bases les longueurs d'onde qu'elles permettent de calculer, corriger les valeurs expérimentales des longueurs d'onde de quelques raies de l'hydrogène (à quelques centièmes d'unité Ågström près). Enfin l'auteur a mesuré les longueurs d'onde de raies du carbone et du silicium, et montré que, conformément à l'opinion de Lyman, l'hélium n'a pas de raie entre 1850 et 1402. P. Job.

La théorie de l'effet photo-électrique et de l'action photochimique. — Richardson (O. W.). [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 64-65]. — Indications de formules sans aucune démonstration. A. Foch.

La forme de la relation entre le courant photo-électrique et l'intensité de l'illumination. — Ives (H. E.). [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 68]. — L'étude d'un grand nombre de cellules à potassium a montré que la relation entre le courant photo-électrique et l'intensité de la lumière incidente dépendait de la cellule observée, et pour une même cellule dépendait du voltage, de la pression et de la distance des électrodes. Par suite ces cellules ne peuvent servir comme photomètres qu'après un étalonnage spécial à chacune d'elles. A. Foch.

Propriétés physiques du Sélénium. — Nicholson (P. J.). [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 1-24]. — Pour obtenir les couches minces de sélénium métallique nécessaires à son étude, l'auteur a trouvé bon d'effectuer le dépôt par pulvérisation cathodique sur une plaque de quartz maintenue à 150 degrés d'une électrode de sélénium refroidie par de l'eau et située *au-dessous* de la plaque à recouvrir ; ceci afin d'éviter que des particules tombées de la cathode ne deviennent le noyau de sphérolithes, troublant l'uniformité de la couche. La technique à employer est décrite au long. Les couches obtenues furent assez stables, elles contenaient généralement un peu de sélénium amorphe.

Les couches de sélénium étudiées ne présentaient dans l'ultra-violet aucune absorption sélective ; du bleu jusqu'à 230 μμ, l'absorption était à peu près la même. L'auteur étudia alors la sensibilité des cellules de sélénium à la lumière ultra-violette : jusqu'à 250 μμ on observe une grande sensibilité. Si on représente par δ la variation de conductibilité, par I l'énergie du faisceau incident, par D une constante, on trouve la relation

$$\delta = DI^{\beta}$$

β valant $\frac{1}{2}$ dans tout le spectre quand la durée d'exposition était illimitée et variant de $\frac{1}{2}$ dans l'ultra-violet à 1 dans l'infra-rouge quand la durée d'exposition variait entre 10 et 20 secondes.

Cette relation est encore valable quand on expose la cellule à l'action des rayons de Röntgen, β valant $\frac{1}{2}$ ou 1 suivant que l'exposition était de longue ou de courte durée.

Enfin aucun effet sélectif ne fut remarqué, que la lumière incidente fut ou non polarisée.

Une deuxième partie du mémoire comporte le développement théorique de l'hypothèse émise par Pfund d'après laquelle l'augmentation de conductibilité est due à un effet photo-électrique interne. Écrivant l'équilibre statistique entre les électrons émis par une couche soit spontanément, soit sous l'influence de la lumière absorbée et les électrons qui entrent dans la couche ou s'y recombinent, l'auteur trouve des expressions expliquant :

1° La variation de la conductibilité proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse pour les longues expositions et à cette intensité elle-même pour les courtes poses ;

2° La grande sensibilité constatée expérimentalement des cellules à grande résistance ;

3° Les phénomènes de retour observés quand on supprime le faisceau incident ;

4° La diminution de l'inertie photo-électrique de la cellule quand on augmente l'intensité d'illumination, le coefficient d'absorption et la « conductibilité dans l'obscurité » ; ce qui rend aussi compte de l'influence perturbatrice de la température.

Cette théorie permettrait enfin de rendre compte de certains effets anormaux et en particulier de la *légère diminution* de conductibilité observée *parfois* avec le sélénium, en tenant compte de ce que le coefficient de recombinaison peut dans certaines circonstances prendre une valeur plus grande que sa valeur normale, par exemple dans le cas d'une distribution hétérogène des électrons.

A. Foch.

Sur quelques décompositions par la lumière ultra-violette.— Kailan (A.) [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien*, **122**, avril 1913]. — Les décompositions étudiées sont celles des acides acétique, oxalique, malonique, succi-

nique, malique et tartrique sous l'influence de l'arc au mercure. La décomposition a lieu dans tous les cas, elle est forte avec l'acide acétique et l'acide malonique, faible avec l'acide oxalique. D'autre part, on a étudié aussi la dé, composition des iodures de sodium, potassium, magnésium, baryum et strontium, en solution neutre ou acide.

L. Bloch.

Cinétique photo-chimique du gaz tonnant au chlore. — Bodenstein (B.) [*Zeitsch., f. Elektroch.* **19** (1913) 836-856]. — L'auteur a étudié en collaboration avec M. Dux, la vitesse de combinaison du chlore et de l'hydrogène sous l'effet de la lumière. Le résultat essentiel est le suivant : la vitesse de formation de HCl est proportionnelle au carré de la teneur du gaz en chlore, elle est indépendante de la teneur en hydrogène et en gaz chlorhydrique. Par contre elle, est inversement proportionnelle à la teneur en oxygène, de sorte que l'équation cinétique de la réaction est celle-ci :

$$\frac{d\,[H\,Cl]}{dt} = K J_0 \frac{[Cl_2]^2}{[O_2]}.$$

L'auteur arrive à déduire théoriquement une équation de cette forme en distinguant les cas où la réaction photochimique est primaire des cas, comme celui-ci, où il y a des réactions secondaires. Il discute à cette occasion plusieurs des réactions photochimiques les mieux connues et montre que pour plusieurs d'entre elles on peut prévoir d'une façon satisfaisante l'équation cinétique qui leur convient en tenant compte des réactions secondaires.

L. Bloch.

Phosphorescence de la vapeur du mercure après suppression de la lumière excitatrice. — Phillips (F.-S.). [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1913), 39-44.] — Si on examine au phosphocoscope un gaz ou un liquide, la lumière émise cesse en même temps que la lumière excitatrice, on admet qu'il y a fluorescence et non phosphorescence. L'auteur reprend la question par une méthode différente : il fait tomber la lumière transversalement sur une colonne de mercure en mouvement rapide obtenue par une distillation dans le vide. La radiation excitatrice est la raie 2536 de l'arc au mercure en quartz. Dans des conditions convenables, la vapeur est encore luminescente quand elle s'est éloignée d'une quarantaine de centimètres du point d'excitation.

L'auteur fait d'abord quelques expériences préliminaires sur les radiations secondaires excitées dans la vapeur de mercure immobile, par la raie 2536 de l'arc du mercure. Un petit tube de quartz contenant un globule de mercure est placé dans le faisceau. S'il est chauffé à 350°, il ne manifeste aucune fluorescence appréciable, mais lorsqu'il se refroidit, la trace du faisceau incident s'illumine progressivement : il manifeste alors une fluorescence *ordinaire* qui s'étend le long de la trace du faisceau incident, et une fluorescence *locale* qui occupe une longueur de l'ordre de 1 mm. à partir du point d'entrée de la lumière dans le tube. C'est cette fluorescence locale qui a été trouvée persistante avec le temps. L'appareil employé pour manifester cette persistance est un tube en quartz en U renversé dont une des branches est chauflée et l'autre refroidie. Du mercure, primitivement placé dans la partie chaude, distille dans la partie froide et la lumière excitatrice vient frapper transversalement la branche du tube au voisinage du point de chauffage. La luminosité *locale* se trouve entraînée à plusieurs décimètres.

Cette expérience, reprise avec de l'iode, de l'anthracène a donné un résultat négatif de même qu'avec le mercure excité par la lumière du cadmium. Ces expériences sont très intéressantes, parce que leur résultat est assez inattendu, mais il serait vivement à désirer que l'auteur nous rassure sur la non intervention à l'intérieur du tube de phénomènes électriques comme ceux qui se produisent dans les trompes à mercure en fonctionnement, et sur la non intervention de différences de potentiel produites par photo-électricité.

E. Henriot.

Sur les variations de la fluorescence en fonction de la concentration. — W. Mecklenburg et S. Valentiner. [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914), 267]. — On a préparé des solutions de fluorescéine dans l'eau en les additionnant de traces d'alcali de façon à éviter la formation de suspensions colloïdales et on a vérifié que dans ces conditions l'intensité de la lumière de fluorescence était indépendante de la teneur en alcali. On a pu alors vérifier la proportionnalité de la fluorescence à la concentration jusqu'à la concentration de 10 μg par litre.

L. Bloch.

Mesure absolue de l'emmagasinement d'énergie par les sulfures phosphorescentes. — Lenard (P.) et Hausser (W.) *Sitzb. d., Akad. d. Wiss. Heidelberg*, 2 août 1913]. — Continuant leurs recherches sur la phosphorescence, les auteurs ont mesuré en valeur absolue au moyen d'une cellule photo-électrique étalonnée avec la lampe Hefner la quantité totale d'énergie lumineuse émise par phosphorescence d'un sulfure de calcium bismuthifère. La mesure portait exclusivement sur la bande de phosphorescence désignée par α, que les auteurs rapportent à des centres d'émission durable constitués par des atomes du bismuth. Connaissant, d'après le mode de préparation du sulfure, le nombre d'atomes de bismuth prenant part à la phosphorescence, les auteurs arrivent à évaluer l'énergie de phosphorescence emmagasinée dans un atome. Bien entendu ce calcul ne peut se faire qu'en procédant à une série de corrections très importantes qui paraissent le plus souvent justifiées. Le résultat final est celui-ci : l'atome de bismuth excité par la raie 445 μμ de l'arc au mercure émet par phosphorescence 4 quanta de l'énergie correspondante. MM. Lenard et Hausser accompagnent ce résultat de divers commentaires théoriques.

L. Bloch.

Une hypothèse électromagnétique sur l'origine des séries spectrales. — Conway (A. W.). [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 1010-1017]. — On trouve dans ce mémoire un effort pour imaginer un modèle d'atome basé sur l'électrodynamique classique qui illustrerait quelques propriétés des séries spectrales en expliquant une formule de fréquence du type

$$\nu = A - \frac{B}{(n+\mu)^2} \qquad (1)$$

L'atome considéré est un atome « Thomson » tournant avec une vitesse angulaire constante. Une formule du type (1) est établie où A dépend de la structure externe de l'atome, où B est le même pour tous les atomes et où μ dépend de la nature des conditions à la surface pour les ondes élastiques. La forme la plus simple d'atome (sphère) et la vibration la plus simple (vibration radiale) sont seules considérées. Des conditions plus complexes conduiraient peut-être à de meilleurs résultats.

R. Girard.

Le spectre de haute fréquence des éléments. — Moseley (H. G. J.) [*Phil. Mag.*, **26** (1913) 1024-1034]. — L'analyse du spectre de haute fréquence est réalisée à l'aide d'une méthode photographique en tous points

analogues à la méthode spectroscopique ordinaire. Le faisceau de rayons X étudié est reçu sur un cristal de ferrocyanure de potassium. Les faisceaux réfléchis frappent une plaque photographique où ils donnent une tache. On sait que la longueur d'onde λ d'une radiation et l'angle θ d'incidence sont reliés par la formule

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

d étant une constante du cristal et n un entier représentant l'ordre du faisceau réfléchi considéré. La mesure de d et de θ donne donc λ.

Les expériences ont été faites sur une série d'éléments se suivant dans la série périodique pour pouvoir remarquer si possible des variations systématiques dans les résultats. On trouve que chaque élément donne deux lignes α et β de longueur d'onde et d'intensité différentes.

Grâce à cette simplicité du spectre les lignes des impuretés sont facilement distinguées. Le rapport $\frac{\lambda\alpha}{\lambda\beta}$ croît très lentement avec le poids atomique de la substance étudiée. En appelant ν la fréquence de la radiation α, l'auteur montre qu'une fonction $Q = k\nu^{\frac{1}{2}}$ croît d'une quantité constante quand on passe d'un élément de la série périodique au suivant. La constante k a d'ailleurs une signification établie théoriquement. Cette propriété montre qu'il y a dans l'atome une grandeur fondamentale qui augmente d'une quantité constante quand on passe d'un élément au suivant. Cette grandeur est la charge du noyau central positif. Le poids atomique serait alors une fonction compliquée de Q ou ce qui revient au même du rang de l'élément dans la série périodique. R. Girard.

Nouveau type de spectre d'absorption. — Kœnigsberger (J.) et Vogt (K.) [*Physik. Zeitschr.*, **14** (1913) 1269-1271]. — Il s'agit de l'absorption de la vapeur de tétrazine. Ce corps, de formule $C^2N^4H^4$ a été récemment découvert par Curtius. Son spectre d'absorption diffère de tous les types usuels de spectres d'absorption, il offre une certaine analogie avec le spectre d'émission de quelques nébuleuses. D'une façon générale, le spectre se compose de 7 raies fondamentales qui se suivent du rouge au violet à intervalles décroissants. Entre les raies il s'en trouve un grand nombre d'autres d'intensité variable et dans un ordre qui révèle une certaine régularité. Quand on augmente la densité de vapeur par une légère élévation de température, les raies d'absorption s'accompagnent de raies brillantes, situées d'un côté seulement de la raie initiale, et qui sont peut-être dues à un effet de résonance moléculaire. L. Bloch.

La lueur résiduelle de la décharge dans des mélanges d'azote et d'oxygène. — R. J. Strutt. [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 274]. — L'auteur, à qui l'on doit la découverte d'une « modification active de l'azote » par la décharge répond à différents de ses contradicteurs, particulièrement à Tiede et Domcke, en montrant qu'il y a lieu de distinguer essentiellement entre deux phénomènes de luminescence, la luminescence du mélange azote-oxygène qui présente un maximum de 90 pour 100 d'oxygène, et la luminescence de l'azote qui atteint son maximum d'éclat dans un gaz rigoureusement pur. L. Bloch.

Méthodes pour l'étude quantitative des raies d'absorption, particulièrement dans le cas du sodium. — Füchtbauer (E.) et Schele (C.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1164-1168]. — Des mesures photométriques très soignées ont conduit aux résultats suivants :

1° Les raies D_1 et D_2 ont même coefficient d'amortissement très sensiblement ($\nu' = 3{,}46\ 10^{11}$ et $\nu' = 3{,}68\ 10^{11}$).

2° Le nombre des électrons produisant l'absorption des raies D_1 et D_2 est sensiblement double pour D_1 de ce qu'il est pour D_2. Ces nombres sont du même ordre de grandeur que le nombre des atomes de sodium présents.

3° Si l'on cherche à interpréter les résultats dans la théorie des chocs de Lorentz, on trouve un temps de libre parcours environ 18 fois plus faible que celui qui est prévu par la théorie cinétique des gaz. L. Bloch.

Sur l'intensité maximum, l'amortissement et la vraie répartition d'intensité des raies d'absorption du césium. — Füchtbauer (C.) et Hofmann (W.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1168-1172]. — On obtient des résultats constants et comparables entre eux en employant des tubes de verre remplis d'azote et renfermant un fragment de césium. Conformément à la théorie de Lorentz, on trouve que la largeur des raies est proportionnelle à la pression, aux erreurs d'expérience près. L'absorption maximum est exactement proportionnelle à l'inverse de la pression, comme l'exige la même théorie. Le nombre des particules vibrantes est donc indépendant de la pression du gaz étranger dans les limites de pression étudiées, et l'on a ainsi le moyen de comparer les différentes raies d'une même série. Pour les deux raies d'un doublet on trouve des nombres d'électrons diminuant avec le rang du doublet. Ces nombres ont été trouvés exactement entiers et identiques pour les doublets de même rang des différents métaux alcalins. Dans un même doublet, la largeur des raies est la même à l'ordre de précision des mesures.

Si l'on calcule le *temps de perturbation* (temps de libre parcours moyen) on le trouve de 18 à 32 fois plus court que dans la théorie cinétique des gaz. Ce rapport est du même ordre de grandeur pour les raies de série et pour les raies de bandes. Le rapport du nombre des électrons au nombre des molécules est de l'ordre de l'unité pour les raies du premier doublet de la série. Il semble donc bien que les raies de la série principale des métaux alcalins soient émises par les molécules neutres.

Sous des pressions d'azote assez élevées, on obtient la répartition vraie des intensités des raies d'absorption et on trouve qu'elle est dissymétrique. Pour les deux raies de chaque doublet l'absorption cesse plus brusquement du côté du violet que du côté du rouge. L. Bloch.

Le spectre de décharge à haute fréquence dans les tubes de Geissler. — Lawson (R. W.). [*Phil. Mag.*, **156** (1913) 966-981]. — Le but de l'étude est de préciser si le spectre obtenu est influencé par le fait que la décharge est oscillatoire.

La source de courant à haute fréquence est l'arc de Poulsen sur lequel est monté le tube à décharge, soit par un montage Oudin, soit par un montage par induction. En dehors des tubes à décharge ordinaires, l'auteur a employé avec succès les tubes à décharge suivants.

L'appareil est constitué par deux boules réunies par un tube capillaire, le tout en quartz fondu. Les hémisphères supérieurs de ces boules sont fixés dans des tubes qui contiennent du mercure, ce qui forme des électrodes extérieures. Les gaz ont été préparés avec un soin spécial (Az, Air, H, O, Ar, Ne, He, CO^2). Divers résultats ont été obtenus pour ces différents gaz en ce qui concerne le caractère de la décharge quand les facteurs varient.

Sans entrer dans le détail de ces résultats on peut dire d'une façon générale : la fréquence de la décharge n'a aucune influence sur le spectre obtenu, les autres conditions restant les mêmes (limites de la fréquence $0{,}2 \times 10^6$ et

1,5 × 10⁶ par seconde). Il apparaît alors que la production du spectre de lignes d'un gaz dépend, non du caractère oscillatoire de la décharge, mais de la valeur initiale du courant à chaque train d'oscillations. R. Girard.

Séries de lignes dans le spectre du néon. Rossi (R.) [*Phil. Mag.*, **156** (1913) 991-984]. — L'auteur a trouvé trois séries de lignes dans le spectre du néon : deux séries de doublets dans le spectre visible et une série de lignes simples dans l'ultra-violet. Ces dernières lignes sont très faibles. Les trois séries sont respectivement représentées par les formules :

$$\frac{1}{\lambda} = 24.271,9 - \frac{109.675}{(m + 0,97\,978)^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 24.273,7 - \frac{109.675}{(m + 0,99\,327)^2}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 40.929,1 - \frac{109.675}{(m + 1,00\,657)^2}.$$

R. Girard.

Variation avec la température du spectre de four électrique du fer. — King (A. S.) [*Astroph. Journ.*, **37** (1913) 239-281]. — Il est bien connu que le spectre d'un élément donné est sujet à de grandes variations selon les conditions physiques de la source de lumière. Les différences entre les spectres de flamme, d'arc et d'étincelle ont été étudiées, sans que l'accord se soit fait sur leur cause, que les uns rattachent aux variations de température, d'autres aux conditions électriques ou chimiques.

Le four électrique à tube, utilisé depuis plusieurs années par l'auteur, présente précisément à ce point de vue l'avantage de fournir, au point de vue température, une transition entre les spectres donnés par les flammes même les plus chaudes, et les spectres d'arc. Cet appareil permet en outre d'opérer à des températures déterminées et connues, et jusqu'au point où la vaporisation du tube de carbone devient excessive. Lorsque la température varie, les spectres manifestent des changements progressifs dans l'intensité relative des lignes. En comparant des spectres obtenus avec les spectres d'arc et d'étincelle, il devient possible de faire des lignes une classification qui permette de déterminer quel rôle doit être attribué à la température dans une source donnée.

Le but de ce travail est de donner les intensités des lignes du fer produites par le four électrique à température basse, moyenne et élevée, et de faire les comparaisons, dont l'importance vient d'être indiquée, avec les autres spectres du fer.

Appareil et méthode. — Pour la description du four, nous renvoyons aux précédents mémoires du même auteur; cependant, dans l'appareil utilisé ici, le revêtement isolant de carborundum a été supprimé, ce qui nécessite un courant plus intense, mais présente l'avantage de permettre un équilibre de température plus rapide, et par conséquent une température plus sûrement constante. Les courants utilisés étaient de 800 à 1600 ampères sous 15 à 30 volts.

La température était mesurée au pyromètre de Wanner visant le tube suivant son axe, du côté opposé au spectrographe. On a ainsi la température (noire) moyenne du tube. (La température au milieu du tube, mesurée en visant un morceau de graphite placé en ce point, était supérieure de 100 à 150° à la température moyenne. Comme appareils dispersifs, ont servi : un spectrographe de Littrow décrit antérieurement (objectif de 9 m. 10 de foyer, réseau plan de Michelson de surface utile 5 × 15 cm., spectres du 1er et du 2e ordre) ; un réseau concave de 1 m. de rayon et de 5,1 × 8 cm. de surface, spectres du 1er ordre.

Les températures utilisées ont été : 1800 à 1900° C (basse); 2100 à 2300° (moyenne) ; 2500 à 2700° (haute). L'atmosphère du four était à une faible pression (2 cm de mercure).

Résultats. — En général, le spectre du four manifeste des différences marquées avec le spectre d'arc (observé loin des électrodes); à la plus basse température d'émission de la vapeur, il apparaît un groupe de lignes qui renferme non seulement quelques-unes des plus fortes lignes de l'arc, mais aussi d'autres qui ne sont que moyennement fortes dans l'arc, et même d'autres qui y sont tout à fait faibles. Beaucoup de très fortes lignes de l'arc manquent totalement. Lorsque la température croît, d'autres lignes apparaissent, mais pas dans l'ordre que l'on pourrait croire d'après leur intensité dans l'arc : *les lignes croissent en intensité, avec la température, suivant des lois très différentes*. Certaines apparaissant à la plus basse température, croissent très lentement, et quelques-unes de celles-ci paraissent s'affaiblir légèrement aux températures les plus élevées.

D'autres lignes se maintiennent à peu près constantes

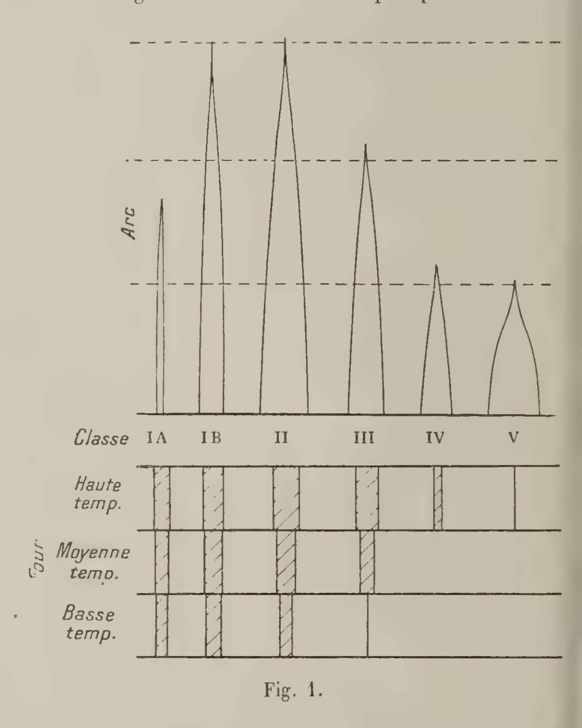


Fig. 1.

tandis que beaucoup de lignes d'arc croissent très rapidement. Aux plus hautes températures, le spectre du four est aussi riche que celui de l'arc, mais avec des différences encore considérables entre les intensités relatives des lignes et cela avec deux types extrêmes : une classe comprend des lignes très fortes dans l'arc qui sont produites faiblement et avec grande difficulté dans le four; les lignes de l'autre classe sont fortes à toutes les températures du four et dans l'arc sont de force modérée, quelquefois très faibles. Entre ces deux extrêmes, il y a une grande variété dans la façon de se comporter des lignes du four, qui servira de base à la classification ci-dessous.

Au point du vue de la structure particulière aux lignes du four, l'auteur a déjà attiré antérieurement l'attention sur leur largeur, comparée à leur densité ; il faut remarquer à ce sujet que la distribution de la vapeur dans le four n'est

pas la même que dans l'arc : dans le four, la température et la densité de vapeur décroissent graduellement du milieu du tube à chaque extrémité. Il en résulte qu'à une température suffisante, tandis que le milieu du tube émet des lignes relativement larges, les extrémités, assez chaudes pour absorber une partie des radiations émises, ont pour effet de diminuer la netteté de la ligne spectrale observée; l'effet peut d'ailleurs aller jusqu'au renversement.

Dans la grande variété des lignes observées, l'auteur a distingué six classes. Les comparaisons ont été faites par rapport à la classe la plus nombreuse (IB), lignes fortes à toute température, changeant suivant la même loi, abondantes dans tout le spectre, excepté dans le rouge et l'orangé.

Classe IA : Fortes dans le four à toutes les températures, et très faibles dans l'arc. Quelques-unes paraissent s'affaiblir légèrement aux températures élevées, tout en restant les plus fortes lignes du four.

Classe IB : Embrasse le groupe bien connu des *lignes de flamme*, qui sont données facilement dans les flammes chaudes et sont relativement fortes dans la zone externe de l'arc au fer. Dans les fours, elles sont fortes à toutes les températures; dans l'arc, elles sont généralement d'intensité moyenne, quoique dans le vert-jaune elles soient parmi les plus fortes.

Classe II : Grand nombre de lignes fortes dans l'arc; souvent fortes dans le four aux plus basses températures, mais lorsque la température croît, elles se renforcent beaucoup plus vite que les lignes de la classe I, et généralement sont beaucoup plus intenses dans l'arc que dans le four, aux plus hautes températures.

Classe III : Lignes absentes ou faibles aux plus basses températures, apparaissent distinctement aux températures moyennes, montrent une rapide croissance à haute température, et sont fortes dans l'arc. Leur marche est semblable à celle de la classe II, mais leur production initiale nécessite une température plus élevée.

Classe IV : Apparaissent seulement aux plus hautes températures du four, où elles sont assez fortes. Leur intensité dans l'arc est d'ordinaire relativement beaucoup plus grande que dans le four.

Classe V : Lignes qui sont absentes ou très faibles dans le four, leur intensité dans l'arc étant très variable.

Au point de vue de leur température d'apparition, les lignes des classes IA, IB, et II peuvent être regardées comme lignes de basse température; III, température moyenne; IV et V, haute température.

La façon dont se comportent ces classes de lignes dans le four et dans l'arc est clairement exprimée par la figure ci-jointe, qui représente une ligne de chaque classe dans les diverses conditions; les zones figurées dans l'arc par les lignes en pointillé sont, en allant de bas en haut : le cœur de l'arc, la région moyenne, la zone extérieure. Les photographies d'arc correspondant à ce schéma ont été prises suivant une ligne passant au milieu de l'arc, perpendiculairement à la ligne des électrodes.

En somme, les variations observées en passant des hautes aux basses températures du four, sont grossièrement analogues aux différences entre l'émission du cœur de l'arc et les zones périphériques. Ces différences paraissent donc principalement attribuables aux différences de température. Toutefois, il n'y a pas à se dissimuler que le spectre d'arc ne peut être complètement assimilé à une émission de vapeur de fer portée à une température suffisante; les conditions électriques doivent jouer dans l'arc un rôle important, qui permettrait d'expliquer les nombreuses différences de détail entre l'émission du four et celle de l'arc.

Ajoutons que les hautes intensités des classes IB et II dans l'arc ne peuvent être attribuées à des actions chimiques (oxydation), vu que l'arc dans le vide donne des spectres très peu différents à ce point de vue de ceux de l'arc éclatant dans l'air (et on peut en dire autant pour le four, depuis le vide jusqu'à une pression de 24 atmosphères dans l'air).

La comparaison avec l'étincelle aboutit à des conclusions analogues : les lignes qui sont plus fortes dans l'étincelle que dans l'arc sont généralement celles dont la production nécessite les plus hautes températures, ou à défaut une autre violente excitation (électrique par exemple). Par exemple, toutes les *lignes renforcées* de Lockyer manquent dans le four, sauf 3935, 965 sur laquelle il y a doute. Les lignes de la classe IA, enfin, lorsqu'elles sont présentes dans l'étincelle condensée, y sont produites quelque peu plus difficilement que dans l'arc.

Le spectre des flammes comparé avec celui du four donne lieu à des remarques du plus grand intérêt. Les lignes de flamme données par de Watteville[1] comme apparaissant dans la zone externe et celles apparaissant à la limite du cône bleu correspondent de façon remarquable aux spectres donnés par le four respectivement à basse et moyenne température.

Le spectre de flamme hydrogène-oxygène du fer, décrit par Hemsalech et de Watteville[2] doit être classé comme un spectre de basse température. Sans exceptions, les lignes de la partie visible de ce spectre, appartiennent aux classes IB et II, dont l'intensité aux basses températures est caractéristique.

Un travail des mêmes auteurs[3] sur le spectre du fer émis par la flamme oxy-acétylénique a montré qu'entre les lignes précédentes apparaissent dans cette flamme très chaude une série de lignes, caractéristiques du cône du bec Bunsen. Le spectre du four montre que presque toutes ces lignes apparaissent dans les classes III ou II. Celles qui appartiennent à la classe II manifestent un rapide accroissement lorsqu'on passe des basses aux moyennes températures du four.

Voici d'ailleurs les températures auxquelles le four doit être porté pour émettre des spectres analogues à ceux des diverses flammes étudiées :

Flamme.	Température du four
Air-gaz d'éclairage (zone extérieure)	Au-dessous de 1800° C.
Oxy-hydrogène.	Environ 1800°.
Oxygène-gaz d'éclairage	Environ 2000 à 2100°.
Oxy-acétylène	Environ 2000 à 2100°.
Air-gaz d'éclairage (cône)	Environ 2200°.

Au reste, le four à 2400° et au dessus donne non seulement un spectre beaucoup plus riche en lignes que celui du cône du bec Bunsen, mais les lignes qui croissent rapidement avec la température y sont relativement beaucoup plus fortes.

Il resterait, tâche encore difficile, à concilier le classement précédent des flammes d'après leur effet spectral avec les mesures de température par les points de fusion. Il semble au moins plausible, cependant, que l'explication embrasse le mécanisme général des flammes plutôt que les conditions thermiques réelles de chaque flamme en particulier.

En résumé, on ne peut encore décider si une flamme donne le même spectre que celui du four à la même tem-

1. *Phil. Trans.*, **204** A (1904) 139.
2. *C. R.*, **146** (1908) 962.
3. *C. R.*, **150** (1910) 329.

pérature, quoique l'étude du spectre visible rende déjà cette vue très probable. La liste des lignes données par de Watsteville est entièrement représentée dans le four dans les limites observées. Reste à voir pour l'ultra-violet.

Quoiqu'il en soit, les phénomènes manifestés par le four électrique montrent nettement que la seule température est suffisante pour donner lieu à l'émission des spectres de lignes. Le présent dispositif est, en effet, à l'abri de toute action électrique; et nous avons vu plus haut que l'oxydation n'a qu'un rôle insensible dans le rayonnement observé.

La température paraît donc jouer dans l'arc et l'étincelle un rôle fondamental. Ceci ne veut pas dire, bien entendu, que d'autres influences ne s'exercent pas dans ces sources au point de vue du rayonnement lumineux; les hautes températures, en particulier, favorisent l'ionisation. Mais ceci veut dire que la température y est une cause primitive, dont tout le reste découle, et qui peut vraisemblablement, en tant que condition extérieure provoquer les spectres d'émission fournis par les vapeurs métalliques.

L. Bruninghaus.

Interférences des rayons Röntgen. — Laue (M.-V.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1075-1079]. — M. V. Laue montre par un calcul très simple que sa théorie interférentielle des images fournies par les rayons Röntgen après passage à travers un cristal conduit formellement aux mêmes résultats que la théorie d'après laquelle les phénomènes sont dus à la réflexion sur des plans réticulaires. Les photographies obtenues par Bragg, Moseley et Darwin, etc., montrent que tout se passe en effet comme s'il y avait réflexion sélective de certains rayonnements homogènes non seulement à la surface libre, mais sur différentes directions de plans réticulaires internes. La disposition des taches d'interférence données par différents cristaux de même système est la même, les intensités relatives des différentes images sont seules différentes. Il est à noter que la théorie prévoit un effet d'interférence ou de réflexion non seulement quand la plaque photographique est placée derrière le cristal, mais encore quand elle est placée devant. Pourtant dans le dernier cas les prévisions de la théorie n'ont été réalisées que pour le diamant, c'est le seul cristal où l'agitation thermique paraisse assez faible pour ne pas troubler le phénomène général d'interférence, et ceci est conforme à ce que l'on sait des propriétés exceptionnelles du diamant au point de vue thermique. Il est à noter que l'hémiédrie cristalline ne se traduit pas toujours sur les images d'interférence des rayons Röntgen. C'est ainsi que la blende, le diamant, le sulfate de nickel donnent les mêmes images qu'un cristal holoédrique, tandis que la hauérite, la pyrite, le quartz laissent nettement reconnaître leur défaut de symétrie. M. v. Laue émet l'idée qu'on arrivera sans doute à connaître avec précision la structure intime des cristaux en étudiant les images d'interférence qu'ils fournissent sous diverses incidences.

L. Bloch.

Interférences des rayons Röntgen. — Friedrich (W.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1079]. — Après avoir décrit le dispositif bien connu qui lui a permis, en collaboration avec Knipping, de vérifier d'une manière si brillante les prévisions théoriques de M. v. Laue, l'auteur montre que les découvertes de Bragg sur la radiation Röntgen caractéristique viennent s'expliquer très simplement dans l'hypothèse interférentielle. Les maxima caractéristiques observés dans la réflexion cristalline par Bragg sont fonctions périodiques de l'angle d'incidence, ce qui démontre clairement qu'on a affaire ici à des spectres d'ordres successifs. De plus, les maxima individuels qui se caractérisent par des pouvoirs de pénétration très différents, sont l'équivalent de raies spectrales superposées à un spectre continu, l'expérience venant justifier l'idée émise depuis longtemps par J. J. Thomson que le pouvoir de pénétration des rayons X est une mesure de leur longueur d'onde.

M. Friedrich se demande si les radiations caractéristiques de Bragg jouent un rôle dans les images d'interférence obtenues avec son propre dispositif. Il semble qu'il n'en soit rien. Avec les anticathodes les plus différentes, l'image d'interférence fournie par un cristal demeure la même à l'intensité près, elle paraît déterminée surtout par le spectre continu de l'anticathode. Les radiations caractéristiques ont sans doute une longueur d'onde trop grande pour se manifester autrement que par réflexion sur des plans réticulaires très denses, et par suite très écartés.

Par contre, les phénomènes d'astérisme et de halo observés autour de la trace du rayon incident semblent dus à une sorte de diffraction par réseaux quadrillés, et les traînées radiales présentées par les clichés sont l'image à la fois du spectre continu et des raies caractéristiques.

Le fait que les maxima visibles sur les clichés sont en nombre limité et qu'on n'obtient pas un voile général de la plaque tient à ce que, conformément à la théorie de Debije, l'agitation thermique vient s'opposer aux interférences, et cela d'une façon d'autant plus efficace que l'ordre d'interférence est plus élevé.

Comme nous ignorons la valeur absolue des paramètres cristallins, il est impossible pour le moment de calculer en valeur absolue la longueur d'onde des rayons Röntgen. M. Friedrich pense qu'il sera plus facile, en suivant l'exemple de Walther et Pohl, de déterminer directement par diffraction à travers une fente la longueur d'onde des rayons Röntgen, et c'est une fois cette longueur d'onde connue que nous serons en mesure de conclure aux dimensions absolues de la molécule cristalline. L. Bloch.

Recherches expérimentales sur l'effet Debye. — Laue (M.-V.) et Lingen (J.). [*Phys. Zeitschr.*, **45** (1914) 75-77]. — La théorie de Debye touchant l'influence de la température sur les phénomènes d'interférence des rayons Röntgen prévoit une diminution d'éclat des images quand la température s'élève. Une expérience comparative a été faite sur deux cristaux de sel gemme dont l'un était à la température ordinaire, l'autre à 520°. Le second n'a fourni aucune trace des points d'interférence qui sont apparus sur le premier. L'expérience a été reprise et confirmée en portant les deux cristaux l'un à 520°, l'autre à — 190°. Le mica a fourni des résultats analogues. La théorie de Debye se trouve donc vérifiée, au moins qualitativement.

L. Bloch.

Remarques sur les figures d'interférence des cristaux hémièdres. — Bragg (W.-L.). [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914), 77-79]. — La symétrie des figures d'interférence des rayons Röntgen n'est pas la même avec les cristaux de blende et avec les cristaux de pyrite. La blende, éclairée perpendiculairement à une face du cube, ne trahit aucune hémiédrie, tandis que pour la pyrite, l'intensité relative des taches répond nettement à son manque de symétrie. M. Bragg montre que cette différence est en rapport avec celle qui sépare l'antihémiédrie de la parahémiédrie. Lorsqu'il existe un axe polaire (blende) la succession des plans réticulaires dans la direction de cet axe présente la même périodicité que pour le cristal holoèdre, il en est tout autrement dans le cas de la pyrite. Au point de vue de la réflexion des rayons Röntgen les faces (p, q, r) et ($\bar{p}$, $\bar{q}$, $\bar{r}$) sont équivalentes, mais il n'y a jamais équiva-

lence entre les faces appartenant à des formes différentes.
L. Bloch.

Sur la netteté des figures d'interférence des rayons Röntgen. — **Schrödingen (E.)** [*Phys. Zeitschr.* **15** (1914) 79-86]. — L'auteur développe une théorie inspirée des idées de Born-Karman et de Debye. La conclusion générale est celle-ci : quand la température augmente, les images de diffraction cristalline dues aux rayons Röntgen doivent devenir de plus en plus larges et estompées, en tendant à donner un éclairement général et uniforme du champ.
L. Bloch.

Sur la production des rayons Röntgen mous. — **Dember (H.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1157-1161]. — Les rayons cathodiques primaires sont remplacés par les électrons de faible vitesse émis sous l'action de la lumière visible par une cathode de potassium. Ces électrons rencontrent une anticathode de platine et y suscitent des rayons Röntgen mous dont l'action est décelée au moyen d'une électrode entourée d'un cylindre de Faraday et faisant face aux rayons issus de l'anticathode. En faisant varier le champ électrique sous lequel les électrons sont émis, on peut déterminer le voltage le plus faible pour lequel il y a encore production de rayons Röntgen. Ce voltage a été trouvé égal à 18,7 volts. Les rayons Röntgen très mous émis dans ces conditions paraissent, si l'on adopte avec Sommerfeld l'hypothèse des quanta d'action, correspondre à des longueurs d'onde de 74,5 $\mu\mu$, c'est-à-dire un peu plus courts que l'extrémité du spectre de Schumann et parfaitement compatibles avec ce que les formules de dispersion nous apprennent de la période propre de vibration des atomes des gaz.
L. Bloch.

Remarque sur le travail de M. Laue : les clichés à symétrie ternaire obtenus avec des cristaux cubiques. — **Ewald (P.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1038-1041]. — La symétrie des images de rayons Röntgen fournies par des cristaux taillés normalement à un axe ternaire est telle que dans certains cas un point possède 11 homologues. M. Laue avait cherché à expliquer cette particularité en passant par l'intermédiaire de la symétrie hexagonale. M. Ewald montre qu'on peut le déduire sans faire appel à la symétrie sénaire en distinguant simplement parmi les faces parallèles à l'octaèdre celles qui possèdent une maille triangulaire pour laquelle le pied de l'axe ternaire passe par un des sommets du triangle (et non par son centre de gravité).
L. Bloch.

Sur le passage des rayons Röntgen à travers les métaux. — **Keene (H.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 903-904]. — L'auteur a fait des observations analogues à celles de Hupka sur les images photographiques qu'on obtient en envoyant un faisceau étroit de rayons Röntgen sous incidence rasante sur des lames métalliques et plaçant une plaque photographique dans la direction de réflexion régulière. Les clichés montrent des groupements de taches. Si le faisceau incident est normal à la lame et si on photographie le rayon émergent, on obtient des taches entourées de halos composés d'irradiations plus ou moins symétriquement distribuées. Les effets ont été observés sur le laiton, le métal des miroirs, le fer, l'aluminium. Le verre argenté et le mercure n'ont rien donné. L'effet semble en relation avec la structure microcristalline des métaux.
L. Bloch.

Observations sur les rayons Röntgen secondaires. — **Laub (J.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 992-993]. — L'auteur a étudié les rayons Röntgen dits de fluorescence qui ont été découverts par Barkla et qui se produisent lorsqu'un métal est soumis à un rayonnement Röntgen primaire. La mesure des rayons secondaires de fluorescence se fait au moyen de l'électromètre, en déterminant l'ionisation qu'ils produisent dans un condensateur cylindrique. Les lames métalliques étudiées ont été choisies extrêmement minces, pour pouvoir rechercher l'influence de l'épaisseur sur la nature et l'intensité du rayonnement secondaire. On a opéré sur des feuilles d'or, d'argent, d'aluminium, de cuivre, de plomb, de platine, de fer, de papier et sur des épaisseurs allant de 0,00001 à 0,1 cm.

Le premier, fait méritant d'être signalé est que les lames métalliques même les plus minces émettent des rayonnements de fluorescence pourvu que l'incidence soit suffisamment faible (5°-10°). Ce rayonnement diminue très vite quand l'incidence croît, on peut le déceler encore, dans le cas de l'aluminium et du papier, pour des incidences de 30°. Quand l'épaisseur de la lame est grande on peut déceler le rayonnement secondaire presque jusque sous l'incidence normale.

La répartition du rayonnement secondaire avec l'incidence change beaucoup selon la dureté des rayons employés. Lorsqu'on emploie des rayons primaires extrêmement durs on peut constater avec le cuivre, le fer, le zinc, la production de rayons de fluorescence eux-mêmes très pénétrants différents de ceux qui ont été signalés par Barkla comme appartenant à la série K. Leur pouvoir de pénétration est sensiblement double, et ils semblent former une série nouvelle. Pour les observer, il faut employer des lames métalliques qui ne soient pas très minces. Tous les faits signalés ici s'accordent bien avec l'idée que pour produire le rayonnement de fluorescenee (lequel obéit à la loi de Stokes), il faut une absorption considérable des rayons incidents, et par suite une incidence d'autant plus faible qu'on employe les lames plus minces.
L. Bloch.

Les stries dans l'image d'interférence des rayons Röntgen. — **Hupka (E.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 995-996]. — Il y a lieu de distinguer l'effet signalé par Wulff et Uspenski (subdivision des taches d'interférence due à une irrégularité de structure cristalline) et l'effet découvert par Hupka et Steinhaus (stries rectilignes et parallèles). Pour l'explication de ce dernier effet, l'auteur demeure très réservé.
L. Bloch.

Passage des rayons Röntgen à travers la matière (à propos de la communication de Th. Hupka). — **Knipping (P.)** [*Phys. Zeitschr.* **14** (1913) 996-998]. — L'auteur rattache les observations de Hupka à la structure microcristalline des métaux. Selon que le faisceau des rayons Röntgen incidents rencontre un seul *grain* (région où les cristaux élémentaires ont même orientation) ou un grand nombre de grains irrégulièrement orientés, l'image d'interférence se rapproche de celle que donnent les cristaux proprement dits ou, au contraire, se réduira à une sorte de halo. On s'explique ainsi beaucoup de particularités présentées par les clichés de Th. Hupka et certaines variations d'aspect données par le recuit ou l'élévation de température. Il est à noter que la symétrie hexagonale remarquable présentée par les images d'une lame de platine (microcristaux cubiques) donne à penser que dans cette lame il s'est produit un réarrangement de cristaux élémentaires avec orientation des faces de l'octaèdre parallèlement à la surface de la lame. Une lame de ce genre doit présenter, au point de vue de la dureté et des autres propriétés superficielles, une symétrie toute particulière.
L. Bloch.

Considérations élémentaires sur le principe de relativité. — **Lorentz (H. A.)** [*Revue générale des Sciences*, **25** (1914) 179-186].

§ 1. — On sait que, pour expliquer l'aberration astronomique, Fresnel a admis que l'éther, le milieu qui remplit tout l'espace et pénètre toute matière, n'est pas entraîné par le mouvement des corps célestes et peut, au contraire, être regardé comme absolument immobile. Cette hypothèse revient à admettre que nos laboratoires, avec leurs instruments d'observation, sont continuellement traversés par un courant d'éther, dont la vitesse, égale et opposée à celle de la Terre dans son mouvement annuel, est à peu près la dix-millième partie de la vitesse de la lumière.

On s'est demandé naturellement si ce courant ne doit pas avoir une influence observable sur le résultat des expériences dans lesquelles l'éther joue un rôle. Or, toutes les tentatives qu'on a faites pour découvrir des effets de cette nature ont échoué, et il semble permis de poser en principe cette thèse qu'un système de corps qui se déplace à travers l'éther peut être le siège d'exactement les mêmes phénomènes qu'un système identique qui n'a pas ce mouvement de translation.

Pour préciser les idées, nous pouvons imaginer qu'il y a deux observateurs A et B, chacun muni d'une collection d'instruments, et même d'un laboratoire complètement outillé. L'observateur A et les instruments dont il dispose seront en repos relativement à l'éther; B au contraire, se déplacera à travers ce milieu avec une vitesse v, constante en direction et grandeur, et son laboratoire tout entier prendra part à ce mouvement. Ses instruments seront identiques à ceux de A, ce qui veut dire que, si les deux systèmes d'appareils se trouvent d'abord entre les mains du même observateur, de A par exemple, il lui sera impossible d'y trouver la moindre différence. Cela posé, si A fait une observation ou une mesure quelconque, B peut faire la même chose avec exactement le même résultat dans son laboratoire.

Nous allons maintenant appliquer ce principe à quelques cas spéciaux. Mais il faut d'abord faire deux remarques.

On sait, en premier lieu, que, dans la théorie de M. Einstein, on ne parle plus de l'éther. C'est une question sur laquelle j'aurai à revenir, mais qui, à vrai dire, ne me semble pas très importante. Pour le moment, nous supposerons l'existence d'un tel milieu qui sera en repos pour l'observateur A. Cela implique que pour lui la lumière se propagera avec une vitesse déterminée c, qui est toujours la même, indépendamment d'un mouvement éventuel de la source qui l'émet ou d'un miroir qui la réfléchit.

En second lieu, je dois faire mes excuses des termes absolus dans lesquels je parlerai d'expériences qui sont en grande partie imaginaires et exigeraient des moyens d'observation vraiment transcendants. C'est le désir de m'exprimer clairement et concisément qui m'y oblige.

Du reste, voici le mode de raisonner dont nous nous servirons à plusieurs reprises. Après avoir imaginé une expérience faite par l'observateur A et l'expérience correspondante que B pourra faire dans son laboratoire, nous discuterons cette seconde expérience en nous plaçant au point de vue de A. En effet, rien ne s'oppose à ce que ce physicien considère l'aspect sous lequel se présentent à lui les phénomènes produits par B.

§ 2. — Commençons par l'expérience célèbre de M. Michelson. A fait interférer deux faisceaux de lumière qui se sont propagés le long de deux lignes droites OP et OQ (fig. 1) perpendiculaires entre elles, un rayon du premier faisceau ayant d'abord suivi le chemin OP pour revenir en O après réflexion par un miroir placé en P, et un rayon du second faisceau revenant également en O après réflexion par un miroir installé au point Q. Bien entendu, pour qu'on puisse observer une interférence, les deux faisceaux doivent provenir d'une même source lumineuse et doivent à la fin être ramenés à la même direction. Nous ne parlerons pas des accessoires que cela nécessite et que nous supposerons placés avec toutes les autres parties de l'appareil, y compris la source lumineuse, sur un corps rigide, qui peut être, par exemple, une plaque en pierre ou bien un système de deux barres métalliques OP et OQ solidement fixées l'une à l'autre. Quant aux franges d'interférence, elles seront observées dans un plan qui a une position fixe dans l'appareil.

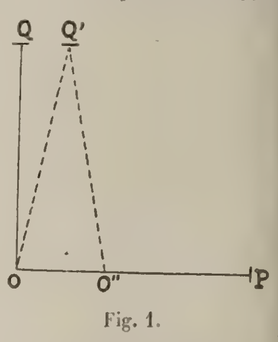


Fig. 1.

Si le système que nous venons de décrire se trouve en repos pour l'observateur A et si les bras OP, OQ ont exactement la même longueur l, il constatera l'égalité des temps que les deux rayons considérés mettent à parcourir les chemins OPO et OQO; la durée du parcours sera $2l/c$ pour l'un et pour l'autre.

Supposons ensuite que l'observation soit répétée par B, l'appareil étant animé cette fois-ci de la vitesse v, disons dans la direction de OP. D'après notre principe, les franges se retrouveront exactement dans les mêmes positions, ce qui prouve que les deux rayons reviennent de nouveau à leur point de départ en des temps égaux. Mais quel est maintenant le cours de ces rayons dans le laboratoire de A?

Pour cet observateur, le rayon qui va de O vers P a, par rapport à ces points de l'appareil, une vitesse relative $c - v$, tandis que cette vitesse est $c + v$ pour le rayon réfléchi. Le temps nécessaire pour l'aller et le retour sera donc

$$\frac{l}{c - v} + \frac{l}{c + v} = \frac{2cl}{c^2 - v^2}. \qquad (1)$$

Quant au rayon qui est réfléchi par le miroir en Q, il ne suit pas après cette réflexion le chemin par lequel il a atteint le miroir. Si t_1, t_2, t_3 sont les moments du départ, de la réflexion et du retour, et si nous désignons par O, O'' les positions du point O aux instants t_1, t_3 et par Q' celle de Q à l'instant t_2, le chemin du rayon se composera des lignes droites OQ' et Q'O''. On voit facilement que OQ'O'' est un triangle isocèle dont la base OO'' est à la somme des côtés OQ' et O''Q' dans le rapport de v à c, et dont la hauteur est égale à l. Ces données suffisent pour déterminer la figure, et on trouve par un simple calcul :

$$OO'' = \frac{2vl}{\sqrt{c^2 - v^2}}, \quad OQ' = \frac{cl}{\sqrt{c^2 - v^2}},$$

ce qui nous donne :

$$\frac{2l}{\sqrt{c^2 - v^2}} \qquad (2)$$

pour la durée de la propagation.

Ce résultat diffère de la durée représentée par (1) et nous voilà donc en contradiction avec notre principe fondamental.

§ 3. — Il ne semble y avoir pour l'observateur A qu'un seul moyen d'échapper à cette difficulté. Il lui faudra admettre que les dimensions du corps solide sur lequel il a monté son appareil sont changées par le fait même de la translation. Cela ne l'étonnera pas trop s'il a appris que

les actions électromagnétiques sont transmises par l'éther : il trouvera naturel alors qu'il en soit de même des forces moléculaires, et il se dira qu'en vertu de cela, ces forces, et les dimensions des corps qui en dépendent, peuvent fort bien être modifiées par l'effet d'une translation au sein de l'éther immobile.

L'hypothèse qu'il faut introduire peut d'ailleurs être mise sous des formes différentes. Pour des raisons sur lesquelles nous ne pouvons insister ici, on a admis que les dimensions perpendiculaires à la translation restent inaltérées, mais que celles qui sont parallèles au mouvement sont raccourcies dans le rapport de

$$a = \frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \tag{3}$$

à l'unité.

Cette contraction a pour effet de diminuer à $\frac{l}{a}$ la distance des points O et P, et de nous donner au lieu de l'expression (1) :

$$\frac{2\,cl}{a(c^2 - v^2)}, \tag{4}$$

ce qui est bien égal à la grandeur (2).

On voit que la contraction que nous devons postuler est entièrement indépendante de la nature du corps solide. Elle doit même avoir lieu si le coefficient d'élasticité est tellement élevé que les dimensions du corps ne peuvent pas être changées d'une manière sensible par des forces que nous pouvons lui appliquer. La « rigidité » ne préservera pas le corps de cette nouvelle déformation. Du reste, dans le cas d'un corps non rigide, la question se complique un peu parce que si l'on veut comparer les dimensions d'un tel corps à l'état de repos et à celui du mouvement, il faudra expressément indiquer les forces auxquelles il sera soumis dans les deux cas. Mais nous pouvons nous borner aux corps rigides.

§ 4. — Dans les expériences dont il s'agira dans ce qui suit, nous aurons à nous occuper de la mesure du temps, qui n'intervient pas dans celle de M. Michelson. Concevons donc que l'observateur A est muni d'un chronomètre, ou, mieux encore, d'un certain nombre de ces instruments, qu'il distribuera dans son laboratoire en donnant à chacun une place fixe, et qu'il commence par les mettre d'accord les uns avec les autres. A cet effet, il pourra procéder comme il suit. Se plaçant tout près d'un chronomètre C_1 et d'une source de lumière, il éclaire pour un moment seulement le cadran du chronomètre C_2 qu'il veut comparer avec C_1, et qui se trouve à certaine distance. Il lit sur C_1 les instants t_1 et t_2 du départ et du retour de la lumière et, simultanément avec cette dernière observation, il note la position t de l'aiguille de C_2.

Comme la lumière prend des temps égaux pour l'aller et le retour, il faut conclure de ces observations que le second chronomètre marque le temps t au même moment où le premier marque $\frac{1}{2}(t_1 + t_2)$. On trouve ainsi de combien il faut avancer ou retarder le chronomètre C_2 pour le mettre d'accord avec C_1. Une fois le réglage fait, l'accord subsistera pour toujours, parce que les chronomètres sont supposés absolument parfaits et égaux entre eux.

Après ces préparatifs, le physicien A pourra facilement déterminer le moment auquel a lieu un phénomène instantané qui se produit en un point quelconque de son laboratoire. Il le lira directement sur un chronomètre placé en ce point même, sans qu'il ait à se préoccuper de nouveau du temps de propagation de la lumière.

§ 5. — Voici maintenant notre deuxième expérience. Placé au bout O de la barre rigide OP, l'observateur A lance un signal lumineux vers le point P où se trouve le miroir dont nous avons déjà parlé. Il lit sur un chronomètre placé en O les instants t_1 et t_2 du départ et du retour de la lumière. L'intervalle entre ces instants sera $2\,l/c$.

Imaginons de nouveau que l'expérimentateur B fait la même chose en se servant d'une barre OP qui appartient à son laboratoire, et d'un chronomètre placé au bout O, ce chronomètre se déplaçant maintenant avec la barre et l'observateur même dans la direction OP.

Si l'aiguille marque t'_1 et t'_2 aux moments où le signal lumineux est produit et aperçu après la réflexion par le miroir, il faut d'après notre principe qu'on ait :

$$t'_2 - t'_1 = \frac{2\,l}{c}, \tag{5}$$

Nous pouvons comparer cette différence avec celle des temps auxquels, dans cette expérience faite par B, le départ et le retour de la lumière se font pour l'observateur A. Pour lui, la longueur de la barre OP, maintenant qu'elle se déplace, est l/a, à cause de la contraction qu'elle a subie, et pour trouver la longueur de l'intervalle cherché, il suffit de remplacer l par cette longueur dans l'expression (1). Cela nous ramène à la durée exprimée par (4), qu'on peut aussi représenter par :

$$\frac{2\,al}{c}. \tag{6}$$

et c'est ce que A trouvera en lisant l'instant du départ et celui du retour sur deux de ses chronomètres C_1 et C_2, qui se trouvent aux points où ces phénomènes ont lieu. Mais l'horloge mobile appartenant à B, qui se trouve d'abord près de C_1 et ensuite près de C_2, indiquera assurément les temps t_2 et t'_2 dont nous venons de parler. A pourra le constater lui-même en l'observant simultanément, la première fois avec C_1 et la deuxième fois avec C_2.

En comparant les différences (5) et (6), il sera conduit à la conclusion que le chronomètre mobile a marché a fois plus lentement qu'un chronomètre qui occupe une place fixe dans le laboratoire. D'après l'idée qu'il s'est déjà faite de l'influence d'une translation sur les forces moléculaires, il attribuera cet effet à un changement des forces qui sont en jeu dans le ressort du balancier.

On peut montrer facilement que la conclusion reste la même si l'expérience considérée — qui revient évidemment à la détermination de la vitesse de la lumière — est faite dans la direction OQ, ou même dans une direction quelconque, et encore que chaque chronomètre qui est en repos pour B, et se déplace donc par rapport à A, fera sur ce dernier physicien l'impression de marcher moins vite que ses propres instruments.

Notons en passant que si B, lui aussi, dispose d'un certain nombre d'horloges, il les mettra d'accord exactement de la même manière dont A vient de procéder.

§ 6. — Ce qui vient d'être dit en beaucoup de mots peut se résumer en deux formules bien simples. Concevons que A soit muni d'une longue règle OP divisée en parties égales qu'il prend pour unités de longueur et aux différents points de laquelle il a placé des chronomètres. Prenant O pour origine des coordonnées, il déterminera la position d'un point quelconque P par le nombre x des divisions entre O et P. Tout phénomène instantané, qui se produit quelque part tout près de la règle, sera caractérisé par des valeurs déterminées de x et de t.

De son côté, l'observateur B se servira d'une règle O'P' identique à OP et glissant le long de cette dernière avec la vitesse constante v ; il déterminera la position d'un point par le nombre x' des divisions entre ce point et O'. Il se

servira, en outre, de chronomètres placés aux différents points de O′P′ et qui lui donnent le temps t'. En observant maintenant le même phénomène qui est caractérisé pour A par x et t, B trouvera qu'il a lieu en un point x' et à un moment t'.

Cherchons les relations entre x, t d'un côté et x', t' de l'autre.

Pour simplifier, nous supposerons qu'au moment où les origines O et O′ coïncident, les chronomètres de A et de B qui se trouvent en ces points, marquent tous les deux le temps zéro, c'est-à-dire que pour $x=0$, $t=0$, on ait aussi $x'=0$, $t'=0$. Il s'ensuit que pour l'origine O′, qui se déplace dans le système de A avec la vitesse v, on a : $x=vt$. Et on trouve ensuite pour un autre point de O′P′, déterminé par le nombre de divisions x',

$$x = vt - \frac{x'}{a}.$$

En effet, pour l'observateur A, les x' divisions de la règle mobile équivalent à x'/a divisions de la règle sur laquelle il mesure x ; pour lui, la coordonnée du nouveau point surpasse donc constamment de x'/a celle du point O′.

Pour trouver la deuxième équation, nous imaginons que B, placé au point O′ de sa règle, fait l'expérience qui sert à comparer deux de ses chronomètres, dont l'un se trouve au point O′ et l'autre au point P′ déterminé par la coordonnée x', en supposant que ce soit en O′ à l'instant $t'=0$ que le faisceau instantané est lancé. L'observateur A discutera ce qui se passe. Pour lui, la distance des points O et P′ est égale à x'/a divisions de sa règle, et comme le départ de la lumière a lieu à l'instant $t=0$, il trouve

$$\frac{x'}{a(c-v)} \qquad (7)$$

pour le temps de l'arrivée en P′ et

$$\frac{x'}{a(c-v)} + \frac{x'}{a(c+v)} = 2\frac{ax'}{c}$$

pour celui du retour en O′. Il s'ensuit que l'horloge mobile qui se trouve en ce point, et qui marche a fois plus lentement que les horloges de A, marque alors $2\,x'/c$, et que, en vertu de la manière dont les chronomètres de B ont été mis d'accord, celui qui est placé en P′ marque x'/c au moment où son cadran est éclairé. C'est-à-dire que c'est là l'indication de ce chronomètre au moment (7) et, comme nous savons déjà qu'il marche a fois plus lentement que ceux de A, nous pouvons dire que si t' est son indication au moment t, on aura :

$$t' - \frac{x'}{c} = \frac{1}{a}\left(t - \frac{x'}{a(c-v)}\right),$$

ce qui est la relation que nous avions à chercher.

§ 7. — Les formules que nous venons de trouver peuvent être mises sous une forme plus élégante. Si l'on pose

$$b = \frac{v}{\sqrt{c^2 - v^2}} \qquad (8)$$

on en déduit

$$x = ax' + bct', \quad t = at' + \frac{b}{c}x'. \qquad (9)$$

Notons que, dans ces formules de transformation, a et b sont des constantes dont les valeurs dépendent de celle de la vitesse v, mais entre lesquelles il y a relation

$$a^2 - b^2 = 1. \qquad (10)$$

En vertu de cette dernière, les valeurs de x' et de t' qu'on tire des équations précédentes deviennent

$$x' = ax - bct, \quad t' = at - \frac{b}{c}x. \qquad (11)$$

La première de ces formules montre que, pour une valeur déterminée de t, les changements correspondants de x et de x' sont liés entre eux par l'équation :

$$\Delta x = \frac{1}{a}\Delta x'. \qquad (12)$$

D'une manière analogue, on a, en vertu de la seconde des équations (9), pour une valeur fixe de x' :

$$\Delta t' = \frac{1}{a}\Delta t. \qquad (13)$$

Ces formules expriment ce que nous avons dit des effets d'une translation sur la longueur d'une règle et la marche d'une horloge.

Jusqu'ici, nous nous sommes bornés à des points de la ligne suivant laquelle on a placé les règles. Si chacun des observateurs combine avec la coordonnée x ou x' deux autres y et z ou y' et z', perpendiculaires à la première et entre elles, on aura

$$y = y', \quad z = z',$$

vu que la translation ne change pas les dimensions qui lui sont perpendiculaires. Ces nouvelles équations, jointes à (9) ou (11), nous donnent la relation complète entre les valeurs de x, y, z, t, qui caractérisent un phénomène pour A et les valeurs de x', y', z', t', que B assigne à ce même phénomène.

§ 8. — Voici une conséquence remarquable qu'on peut tirer de ces formules de transformation.

On a d'abord :

$$x + ct = (a+b)(x' + ct'), \quad x - ct = (a-b)(x' - ct'),$$

d'où par multiplication, en ayant égard à (10) :

$$x^2 - c^2t^2 = x'^2 - c^2t'^2,$$

et encore

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2t'^2. \quad (14)$$

Cela montre que l'observateur B, en se servant de ses règles — dirigées suivant les axes — et de ses horloges, pour mesurer x' y', z', t', trouvera pour la vitesse de la lumière la même valeur que A, comme notre principe l'exige.

En effet, produisons un signal lumineux au moment $t=0$ et au point $x=0$, $y=0$, $z=0$ (correspondant à $t'=0$, $x'=0$, $y'=0$, $z'=0$). Dans le système de A, ce signal atteindra à l'instant t les points de la surface sphérique déterminée par l'équation :

$$x^2 + y^2 + z^2 = c^2t^2.$$

Or, en vertu de la relation (14), cette équation équivaut à

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 = c^2t'^2,$$

ce qui veut dire que, pour l'observateur B, ce même signal se propagera dans un temps t' jusqu'aux points de la sphère qui est représentée par cette équation. Il attribuera donc, lui aussi, la valeur c à la vitesse de propagation.

Bien entendu, pour obtenir ce résultat, il doit avoir confiance en ses instruments de mesure, ce qu'il fera naturellement s'il est inconscient de son mouvement à travers l'éther.

§ 9. — D'une manière générale, toujours d'après notre principe, tous les phénomènes physiques peuvent avoir lieu de la même manière dans les deux laboratoires Il est

permis d'en conclure que les équations qui servent à la description de ces phénomènes en fonction de x', y', z', t' peuvent être mises sous la même forme que celles qui les représentent en fonction de x, y, z, t. Cela doit être vrai quelle que soit la nature des grandeurs dont il s'agit, que ce soient des vitesses, des forces, des courants électriques, des moments magnétiques ou autre chose.

Remarquons qu'on peut toujours distinguer deux cas. Si une expérience quelconque est faite d'abord dans le laboratoire de A, et si ensuite l'expérience *correspondante* est faite dans celui de B, ces physiciens trouveront les mêmes valeurs pour les grandeurs qui sont en jeu. Mais lorsqu'un *seul et même* phénomène est étudié par les deux observateurs, ils n'assigneront pas, en général, à ces grandeurs, des valeurs égales, le premier observateur cherchera la cause des différences dans les changements que les instruments de B ont subis par leur mouvement de translation.

Pour chaque catégorie de grandeurs physiques, il y aura des relations définies entre les valeurs que leur attribue A et celles que B leur assigne. Ces relations s'expriment par des formules de transformation qui sont comparables à (9) et (11) et qui nous permettent de passer des équations que A applique aux phénomènes à celles dont se sert B.

§ 10. — Ce qui mérite surtout l'attention, c'est qu'il y a une parfaite réciprocité entre les phénomènes dans le système de A tels qu'ils se présentent à l'observateur B et les phénomènes dans le système de B considérés du point de vue de A. Cela tient à la similitude de forme des équations (9) d'un côté et des équations (11) de l'autre. On passe du premier système au second si l'on échange x, y, z, t contre x', y', z', t' et inversement, en remplaçant en même temps b par $-b$. Une remarque analogue s'applique à toutes les autres formules de transformation.

La réciprocité se montre d'abord en ce que l'origine de coordonnées de A a pour l'observateur B, une vitesse égale et opposée à celle que son origine des coordonnées a pour A. En effet, l'origine O est constamment caractérisée par $x=0$, ce qui amène :

$$x' = -\frac{bc}{a}t'.$$

Dans le système de B, le point O se déplace donc avec la vitesse $-bc/a$, ce qui, en vertu des équations (5) et (8), est bien $-v$.

Ensuite, on peut joindre à (12) et (13) deux autres relations semblables, dont la première se rapporte à une valeur déterminée de t' et la seconde à une valeur déterminée de x. La première de ces relations, qu'on tire de l'une des formules (9), est :

$$\Delta x' = \frac{1}{a}\Delta x,$$

et la seconde, qui découle de la dernière des formules (11) :

$$\Delta t = \frac{1}{a}\Delta t'.$$

Elles nous apprennent que, pour l'observateur B, la règle de A, qu'il voit traverser son laboratoire, est plus courte que la sienne propre, qui y est en repos, et que, pour B aussi, les chronomètres mobiles marchent plus lentement que ceux qui ont une position fixe dans son entourage.

§ 11. — Il peut sembler étrange au premier abord qu'en comparant les règles et les chronomètres, nos deux observateurs puissent arriver à des résultats opposés. Mais, évidemment, ces résultats dépendent entièrement de la manière dont la comparaison est faite, et qui, en réalité, n'est pas la même dans les deux cas, bien qu'elle soit pour A, dans un cas, ce qu'elle est pour B dans l'autre.

Pour lever tout malentendu à cet égard, il conviendra d'entrer en quelques détails. Considérons de nouveau les deux règles OP et O'P' qui se meuvent l'une le long de l'autre suivant une ligne EF (fig. 2) et plaçons un appareil photographique à quelque distance de cette ligne. Cet appareil consistera simplement en un écran percé d'un très petit trou D qui ne sera ouvert que pour un instant (ce qui nous dispensera de tenir compte d'un mouvement éventuel de l'écran), et en une plaque sensible placée parallèlement à la ligne EF et perpendiculairement au plan qui passe par elle et le trou D.

On fera ainsi une photographie instantanée, et je dis que, si tout est proprement arrangé, c'est la barre OP qui donne l'image la plus longue, si l'expérience est faite par A, et, au contraire, la barre O'P', si elle est faite par B.

Nous ferons le calcul des deux longueurs en nous plaçant au point de vue de A, et nous commencerons par un cas un peu général. Désignons par L la longueur de la perpendiculaire DE abaissée de l'ouverture D (dans la position qu'elle occupe lorsqu'elle est ouverte) sur la ligne EF des barres, et par λ la distance de D à la plaque photographique. Nous déterminerons la position d'un point F de la ligne EF par sa distance x au point E ou bien par l'angle EDF $=\varphi$. La direction positive pour x sera celle de la vitesse v, et φ aura le même signe que x. Enfin nous supposerons que la plaque sensible se meuve avec une vitesse w dans la direction des x positifs.

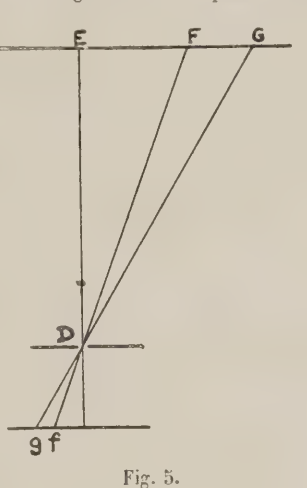


Fig. 5.

Pour chaque point d'une règle, qu'elle soit en repos ou non, il y a un seul moment auquel il peut émettre des rayons qui passeront par le trou à l'instant où il est ouvert. Supposons que pour le bout d'une barre qui se trouve du côté des x négatifs, cet « instant d'émission » soit t_0 et que la position F qu'il occupe alors soit déterminée par la coordonnée EF $= x_0$, ou par l'angle correspondant EDF $=\varphi_0$. Soit $t_0+\tau$ l'instant d'émission pour l'autre bout G. Pour le déterminer, on peut remarquer d'abord qu'à cet instant la coordonnée de ce bout sera

$$x_1 = x_0 + l' + v\tau, \qquad (15)$$

si l' est la longueur de la barre et v sa vitesse.

A leurs instants d'émission, les bouts de la barre se trouvent aux distances :

$$\sqrt{L^2+x_0^2} \quad \text{et} \quad \sqrt{L^2+(x_0+l'+v\tau)^2}$$

de l'ouverture, et, comme la différence des temps que la lumière met à parcourir ces longueurs doit être égale à l'intervalle entre les instants d'émission, il faut qu'on ait :

$$\sqrt{L^2+(x_0+l'+v\tau)^2} - \sqrt{L^2+x_0^2} = -c\tau.$$

Cette équation se simplifie si la distance L est très grande par rapport à la longueur de la règle. On peut alors omettre les termes en l'^2 et en τ^2, et on trouve :

$$\tau = \frac{\sin\varphi_0}{-c+v\sin\varphi_0}l',$$

de sorte que l'expression (15) devient :

$$x_1 = x_0 + \frac{cl'}{c + v \sin \varphi_0}.$$

Soient f et g les points où le plan immobile qui coïncide avec la plaque sensible est coupé par les lignes FD et GD prolongées, et où se forment par conséquent les images des deux bouts. On aura :

$$fg = \frac{\lambda}{L} \cdot FG = \frac{\lambda}{L} \cdot \frac{cl'}{c + v \sin \varphi_0}. \qquad (16)$$

le point g se trouvant du côté négatif de f. Mais, comme les rayons traversent l'ouverture au même instant, ils arrivent en g plus tard qu'en f, l'intervalle étant

$$\frac{Dg - Df}{c} = \frac{\lambda}{L} \cdot \frac{DF - DG}{c} = -\frac{\lambda}{L} \tau = \frac{\lambda}{L} \cdot \frac{\sin \varphi_0}{c + v \sin \varphi_0} l'.$$

Dans cet intervalle, la plaque photographique s'est déplacée sur une distance

$$\frac{\lambda}{L} \cdot \frac{w \sin \varphi_0}{c + v \sin \varphi_0} l',$$

et la distance des deux images, mesurée sur la plaque, sera la somme de cette longueur et de la longueur (16) :

$$s = \frac{\lambda}{L} \cdot \frac{c + w \sin \varphi_0}{c + v \sin \varphi_0} l'.$$

Soient s_1 la longueur de l'image de la barre fixe, s_2 celle de l'image de la barre mobile, et supposons que dans les deux cas l'angle φ_0 ait la même valeur, c'est-à-dire que les bouts des barres qui se trouvent du côté des x négatifs coïncident à un moment qui est l'instant d'émission pour l'un et, par conséquent, pour l'autre[1]. Pour la barre fixe on a : $v = 0$, $l' = l$, et pour la barre mobile $l' = \frac{l}{a}$. Donc :

$$\frac{s_1}{s_2} = \left(1 + \frac{v}{c} \sin \varphi_0\right) a. \qquad (17)$$

On voit que le résultat de la comparaison dépend de l'angle φ_0. Or, si l'observateur A veut se placer dans les conditions les plus simples, il fera la photographie des barres au moment où l'une glisse le long de l'autre, en plaçant son appareil sur une ligne perpendiculaire à leur longueur. Dans ce cas, qui correspond à $\varphi_0 = 0$, il peut dire, parce qu'il néglige les termes en l^2, que tous les rayons effectifs ont été émis au même instant.

Quant à B, il imitera de sa manière ce que A vient de faire ; il réalisera le cas où, dans son système, $\varphi_0 = 0$.

Mais alors, dans cette seconde expérience, l'angle φ_0 aura pour A une valeur différente de 0. Pour la trouver, il suffit de remarquer que, dans la première expérience, l'émission des rayons (par les bouts coïncidants) et leur passage par le trou ont lieu en des points qui ont le même x, mais que l'instant de l'émission précède de L/c celui du passage. Pareillement, dans la deuxième expérience, les valeurs de x' sont égales entre elles, et celles de t' diffèrent de L/c. En vertu de la première des équations (9), cela implique que la valeur de x qui correspond à l'émission est inférieure de b L à celle du trou au moment du passage des rayons. Donc, pour la deuxième expérience, $x_0 = -b\mathrm{L}$, $\mathrm{tg}\, \varphi_0 = -b$,

$$\sin \varphi_0 = -\frac{b}{a}. \qquad (18)$$

1. Nous aurions pu tout aussi bien supposer que ce soient les *milieux* des barres qui coïncident de cette manière. Le résultat resterait le même parce qu'on peut négliger les termes en l^2.

Pour $\varphi_0 = 0$, la formule (17) devient

$$\frac{s_1}{s_2} = a,$$

et pour la valeur donnée par (18), si l'on a égard aux relations (3) et (8),

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{1}{a}.$$

Ce que nous avons dit des résultats des deux comparaisons se trouve ainsi confirmé.

§ 12. — Il nous reste à expliquer la contradiction apparente des deux observateurs au sujet des horloges.

Nous avons déjà vu comment A peut comparer deux de ses chronomètres, dont l'un se trouve tout près de lui, et l'autre à une certaine distance. Ajoutons maintenant qu'il peut se servir de la même méthode pour comparer un de ses propres instruments placé dans son voisinage immédiat, avec un chronomètre qui se déplace d'une manière quelconque dans le laboratoire. Nous n'avons plus à dire qu'il constatera ainsi une marche plus lente des instruments appartenant à B.

De son côté, l'observateur B pourra étudier, suivant la même méthode, un chronomètre C du système de A, en le comparant avec un de ses propres chronomètres C', près duquel il s'est placé. Il éclairera le cadran de C par un faisceau de lumière instantané, et si t'_1, t'_2, sont les instants du départ et du retour, lus sur C', il conclura que l'aiguille de C a atteint la position observée τ au moment :

$$t' = \frac{1}{2}(t'_1 + t'_2) \qquad (19)$$

indiqué par C'.

Cela posé, nous allons considérer le cas suivant, qui a un certain intérêt, puisqu'il donne lieu à une conclusion qui, au premier abord, semble assez paradoxale.

Supposons qu'à partir du point O dans le laboratoire de A, au moment $t = 0$ indiqué par un chronomètre fixe C installé en ce point, un observateur B parte dans la direction des x positifs avec une vitesse constante, et que, au moment $t = T$, il rebrousse chemin subitement pour retourner au point O avec une vitesse égale à celle qu'il avait d'abord. Au moment où il revient au point de départ, le chronomètre C marquera $t = 2T$.

Quelle sera alors l'indication d'une horloge C' que B a emportée dans son mouvement de va-et-vient et qui marqua $t' = 0$ au moment du départ?

Les observations de A, dont l'exactitude ne peut être mise en doute, montrent que C' marche plus lentement que C pendant le retour aussi bien que pendant l'aller, de sorte qu'on a constamment[1] :

$$t' = \frac{1}{a} t.$$

B pourra s'en assurer à chaque moment de son voyage en comparant son propre chronomètre à un des chronomètres de A, si par hasard il s'en trouve un tout près de lui.

Au moment du retour, on aura :

$$t' = \frac{2}{a} T;$$

le chronomètre C' sera en retard par rapport à C; l'observateur B ne manquera pas de le constater. Et pourtant,

1. Pour simplifier, nous ne parlerons pas du changement de l'indication de C' qui pourrait être produit (le principe de relativité ne nous en dit rien) au moment où la direction de la translation est subitement renversée.

d'après ce que nous avons dit, il doit voir pendant son mouvement que c'est son propre instrument qui marche le plus vite. Voilà ce qu'il s'agit d'éclaircir.

A cet effet, il suffit d'imaginer que, pendant sa course, B fait à plusieurs reprises la comparaison de C et C′ en se servant toujours de la méthode que nous avons indiquée. Nous calculerons avec A ce qui en résultera.

Dans le système de A, le mouvement de B a lieu suivant l'équation

$$x = vt$$

de $t = 0$ jusqu'à $t = T$, et suivant la formule

$$x = v\,(2T - t)$$

dans l'intervalle entre $t = T$ et $t = 2T$, la grandeur positive v désignant la vitesse en valeur absolue.

En se servant de ces formules, A peut considérer un signal lumineux lancé au point où se trouve B à un moment choisi t_1.

Il calculera facilement le temps τ de l'arrivée de ce signal en O, et le temps t_2 où, en retournant vers B, il rattrape ou rencontre cet observateur. Pour chaque valeur de t_1, on connaîtra donc τ et t', les indications de C et de C′ que B regarde comme simultanées. Quant à t', cette grandeur est donnée par l'équation (19) ou bien par

$$t' = \frac{1}{2a}(t_1 + t_2).$$

Enfin, connaissant t' et τ en fonction de t_1, on peut, par l'élimination de cette dernière variable, obtenir la relation cherchée entre τ et t'.

Dans la solution du problème, il faut distinguer trois périodes. Dans la première, t_1 et t_2 sont tous les deux inférieurs à T; dans la deuxième, on a : $t_1 < T$, mais $t_2 > T$, c'est-à-dire que B fait partir la lumière avant et la reçoit après le moment où il rebrousse chemin, et enfin, dans la troisième période, on a $t_1 > T$.

Voici maintenant les résultats.

Première période :

$$\tau = \frac{1}{a}t'. \qquad (20)$$

Valeurs initiales :

$$t' = 0, \quad \tau = 0.$$

Valeurs finales :

$$t' = \sqrt{\frac{c-v}{c+v}}\,T, \quad \tau = \frac{c-v}{c}\,T. \qquad (21)$$

Deuxième période :

$$\tau = \sqrt{\frac{c+v}{c-v}}\,t' - \frac{v}{c}T. \qquad (22)$$

Cette période commence avec les valeurs (21), et finit avec

$$t' = \left(1 + \frac{2v}{c}\right)\sqrt{\frac{c-v}{c+v}}\,T, \quad \tau = \frac{c+v}{c}\,T.$$

Troisième période :

$$\tau = \frac{1}{a}t' + \frac{2^2 v}{c^2}\,T. \qquad (23)$$

A la fin :

$$t' = \frac{2}{a}T, \quad \tau = 2T.$$

On voit par les formules (20) et (23) que, dans la première et la troisième périodes, le chronomètre C a pour B une marche plus lente que son propre instrument, ce qui s'accorde avec ce que nous avons dit. Mais l'effet ainsi produit est plus que compensé par l'accélération de C par rapport à C qui est observée dans la deuxième période, comme le montre la formule (22). Il est vrai que, si la vitesse v est très petite en comparaison de celle de la lumière, la deuxième période est beaucoup plus courte que la première et la troisième ; mais, en revanche, l'accélération apparente de C indiquée par le facteur $\sqrt{\frac{c+v}{c-v}}$ est alors de beaucoup plus considérable que le ralentissement qui est déterminé par le facteur $\frac{1}{a}$.

§ 13. — Pour terminer ces considérations, j'insisterai sur la *réalité* des effets dont il a été question.

Le raccourcissement d'une barre qui se meut dans le sens de sa longueur est, pour l'observateur A, un phénomène physique du même ordre que, par exemple, la dilatation par la chaleur, et il peut chercher à s'en rendre compte par des hypothèses convenables (sur le rôle de l'éther dans les actions moléculaires), de la même manière qu'il le ferait pour cette dilatation.

Mais il faut bien reconnaître que A ne pourra jamais s'assurer de l'immobilité dans l'éther que nous lui avons attribuée par supposition, et que le physicien B pourrait avec le même droit ou plutôt avec la même absence de droit, prétendre que c'est lui qui se trouve dans ces circonstances privilégiées. Cette incertitude, cette impossibilité de jamais déceler un mouvement par rapport à l'éther, a conduit M. Einstein, et de nombreux autres physiciens modernes, à abandonner tout à fait la notion d'un éther.

C'est là, à ce qu'il me semble, une question envers laquelle chaque physicien pourra prendre l'attitude qui s'accorde le mieux avec la façon de penser à laquelle il s'est accoutumé.

Un expérimentateur quelconque — que ce soit notre A ou notre B — pourra expliquer, pour autant qu'on explique dans la Physique, tout ce qu'il observe en supposant qu'il est en repos dans l'éther, mais il le peut faire tout aussi bien s'il admet que son laboratoire est traversé par un courant d'éther qui a sur ses instruments l'influence dont il a été question. Cependant, il devra reconnaître qu'il lui est impossible de savoir quelles sont la direction et la vitesse de ce courant, et s'il éprouve le besoin de ne pas se préoccuper de cette incertitude, il prendra le parti de M. Einstein. Alors il ne parlera plus d'un éther, et il dira simplement que c'est le mouvement d'une barre ou d'une horloge dans son laboratoire qui produit le raccourcissement de l'une et le ralentissement de l'autre.

H.-A. LORENTZ.

Ionisation

Mobilité des ions dans des gaz à densité constante sous différentes températures. — Erikson (H. A.) [*Phys. Rev.*, 3 (1914) 151-152]. — La mobilité des ions produits par les rayons α du polonium a été mesurée par la méthode du courant alternatif. On a ainsi trouvé dans l'air, sous la densité correspondant à 0° et 76 cm

Temp.	k_+	k_-
20	1.35	1.89
64	1.54	1.82
–180	1.20	1.24

A. FOCH.

Recombinaison des ions produits par les rayons α. — Ogden (H.) [*Phil. Mag.*, **156** (1913) 991-1001]. — On se propose dans ce travail d'étudier, dans divers gaz, la recombinaison des ions produits par les rayons α. Le courant d'ionisation est mesuré par la méthode de Bragg, l'appareil utilisé étant l'appareil de Bragg à peine modifié.

Les courbes de saturation obtenues sont comparées aux courbes théoriques représentées par la formule de Wheelock,

$$i = c_1 X \log_e \left(1 + \frac{c_2}{X}\right)$$

et par des modifications de cette formule.

Dans tous les gaz, sauf l'hydrogène et l'oxyde de carbone, la saturation est plus difficile à obtenir que la formule ne l'indique. Les courbes ne coïncident pas quels que soient les points expérimentaux choisis pour calculer les constantes c_1 et c_2. Les gaz montrent d'ailleurs une grande diversité dans le phénomène de la recombinaison initiale.

L'auteur suggère, pour expliquer la divergence des résultats obtenus avec la loi théorique, la possibilité de la présence d'une petite proportion d'ions de faible mobilité dans les gaz. Il montre que la présence de tels ions tend à augmenter la recombinaison et à rendre la saturation plus difficile. Cela est d'ailleurs confirmé par le fait que plus la température d'un gaz est proche de son point d'ébullition, plus la recombinaison initiale est importante.

R. Girard.

Sur la relation entre ionisation par chocs et affinité électronique. — Franck (J.) et Hertz (G.) [*Physik. Zeitsch.*, **14** (1913) 1115-1117]. — La théorie de l'ionisation par chocs de Townsend suppose que l'électron, lorsqu'il rencontre une molécule, subit un choc mou, c'est-à-dire que sa vitesse est réduite à zéro et sa force vive entièrement transformée en travail d'ionisation. Ces hypothèses ne sont plus exactes dans le cas des gaz nobles (hélium, néon, argon) dont l'affinité électronique est faible ou nulle. Dans ces gaz, la cohésion diélectrique est exceptionnellement faible, et pourtant le libre parcours des électrons d'une part, le travail d'ionisation d'autre part, sont du même ordre de grandeur que pour les autres gaz. On ne peut s'expliquer alors leur faible cohésion qu'en renonçant à l'hypothèse des chocs mous et la remplaçant par l'hypothèse des chocs parfaitement élastiques. Cette hypothèse a été vérifiée directement par l'étude de la réflexion des électrons sur les molécules d'hélium, d'hydrogène, etc. Dans le cas de l'hélium, on a trouvé que la réflexion se faisait rigoureusement comme s'il n'y avait que des chocs élastiques, l'hydrogène présente déjà une faible perte d'énergie des électrons par suite des chocs; dans le cas de l'oxygène et des gaz électro-négatifs, les chocs cessent presque d'être élastiques. On conçoit alors que, dans les gaz rares, la tension d'ionisation ne soit pas déterminée par la chute de potentiel le long d'un seul parcours moyen, mais que l'électron puisse subir un grand nombre de chocs élastiques consécutifs tout en accumulant de la force vive sous l'action du champ. On arrive ainsi à obtenir des électrons dont la vitesse correspond à 18 volts, alors que la chute de potentiel correspondante durant un seul libre parcours est 1/2 volt. Quand on atteint la tension d'ionisation, les chocs cessent brusquement d'être élastiques et l'on n'observe plus que des électrons dont la vitesse résiduelle est la différence de celle due au champ et de celle qui est perdue dans le choc. On peut alors prévoir quelle sera la courbe d'ionisation dans un gaz rare en fonction de la différence de potentiel. Quand la tension atteint pour la première fois la tension d'ionisation, on observe une montée brusque de la courbe et le phénomène se reproduira quand la valeur de la tension aura doublé, triplé, etc. On doit donc observer une courbe en forme d'escalier, et, malgré la difficulté des mesures, c'est en effet une courbe de ce genre que l'expérience a fournie. Il paraît beaucoup plus difficile de faire *a priori* la théorie de l'ionisation dans les gaz ordinaires où les chocs cessent d'être élastiques.

L. Bloch.

Ionisation des gaz par choc avec des forces électriques faibles. — Wheatley (E.-W.) [*Phil. Mag.* **26** (1913), 1034-1043]. — Les expériences décrites ont été entreprises pour trouver les effets obtenus par collision dans des champs faibles. La source de rayons ionisants était du polonium. Le courant était mesuré avec grand soin entre deux plateaux conducteurs placés à des distances variables, mesurées avec une grande précision.

Les résultats obtenus pour l'air sont en bon accord avec ceux de Townsend[1].

Les résultats obtenus pour SO^2 ne concordent pas complètement avec ceux de Barss[2].

R. Girard.

Une forme particulière de décharge à bas potentiel dans les vides très poussés. — Strutt (R.-J.) [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1913) 68-74]. — L'auteur reprend une ancienne expérience de Philipps et en donne l'explication. Un tube de verre contenant deux électrodes en fer est placé longitudinalement dans le champ magnétique d'un électro. On y fait passer une décharge, puis on l'interrompt. Si alors on excite l'électro, une nouvelle décharge se produit dans le tube sous forme d'un anneau lumineux. Strutt montre que l'action du champ magnétique est de faciliter dans une proportion considérable la décharge qui se produit sous l'influence de différences de potentiel parasites, et il met en évidence par des expériences directes que la chute de potentiel nécessaire à la décharge peut être réduite par ce procédé jusque vers 300 volts, dans un vide excessivement poussé.

E. Henriot.

Note sur un phénomène de décharge observé dans des ampoules de quartz mises en rotation. — Strutt (R.-J.) [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1913) 340-344]. — L'auteur a refait et expliqué certaines expériences de Jervis Smith[3] :

1° Une ampoule en quartz dans laquelle on a fait le vide est placée au voisinage d'un corps au potentiel de 1000 volts; quand l'ampoule est mise en rotation on observe à l'intérieur la production d'une lueur. Ce résultat est facile à prévoir : supposons le corps électrisé négativement; le potentiel à l'intérieur de l'ampoule étant plus faible au voisinage du corps électrisé que partout ailleurs l'électricité positive se déplacera vers cette région, l'électricité négative vers les autres parties de l'ampoule jusqu'à neutraliser, pour l'intérieur, le champ électrique. Quand l'ampoule est mise en rotation on a un mouvement continu d'électricité, d'où la production de la luminosité. Comme pour les tubes à vide ordinaires, la luminosité, quand le vide est faible, est en moyenne celle caractéristique du gaz résiduel, tandis que sous un vide élevé on observe surtout la fluorescence du quartz sous l'action des rayons cathodiques.

2° On frotte l'extérieur de l'ampoule, par exemple, à la main. Le frottement électrise l'ampoule uniformément. Si on la fait tourner dans une enceinte parfaitement symé-

1. Tomsend (*Theory of Ionization by Collision*).
2. Barss (*Amer. Jour. Sc.* **24**, 1912).
3. *Proc. Roy. Soc.* **80** (1908) 212; **81** (1908) 214-430.

trique par rapport à l'axe de rotation (par exemple un cylindre co-axial) aucun champ électrique n'est créé à l'intérieur de l'ampoule; d'où, pas de lueur. Il en est de même si on desélectrise l'ampoule en approchant une flamme. Mais si on la met en rotation, après l'avoir frottée, en présence d'un conducteur relié au sol, qui produit une dissymétrie à l'extérieur, un champ électrique variable prend naissance dans l'ampoule et on observe la luminosité.

3° Si l'on produit la décharge d'une bobine d'induction au voisinage d'une ampoule de quartz dans laquelle le vide a été très poussé, l'ampoule demeure ensuite lumineuse, quelquefois pendant plusieurs minutes. Comme dans l'expérience précédente la luminosité est corrélative de l'électrisation de la surface extérieure de l'ampoule; cette électrisation est d'abord répartie inégalement, et, comme les charges glissent sur la surface, il en résulte la production de courants à travers le gaz intérieur; l'approche d'un conducteur au sol qui accuse la dissymétrie de la répartition des charges augmente l'intensité du phénomène. Il est très curieux que les effets produits durent aussi longtemps.

4° Après avoir frotté l'ampoule, on la met en rotation, sans observer de luminosité. Celle-ci apparaît très brillante si l'on établit un champ magnétique (d'environ 800 unités) et dure parfois huit minutes. Si les pièces polaires entre lesquelles on fait tourner l'ampoule ont une forme pointue, on observe à l'équateur une bande brillante de 5 mm de large. Chaque pôle de l'électro-aimant agissant simplement comme conducteur au sol abaisse le potentiel de l'intérieur de l'ampoule dans son voisinage si bien que ces régions se comportent comme des cathodes; la force électrique est insuffisante pour produire la décharge; mais quand l'électro est excité il produit une force magnétique parallèle à la force électique : il en résulte un abaissement du potentiel de décharge, si bien que la décharge peut se produire; en même temps un faisceau de « rayons magnétiques » part de chaque cathode vers l'autre le long des lignes magnétiques. Suivant cette explication, les extrémités de la bande lumineuse sont chacune une cathode, les autres régions de l'ampoule agissant comme anode; l'auteur la confirme par une expérience faite sur une ampoule contenant deux cathodes métalliques opposées, placées suivant l'axe d'un électro-aimant, et mises en communication avec le pôle négatif d'une machine de Wimhurst; l'anode est dans une région normale à l'axe; si l'électro-aimant n'est pas excité aucune décharge ne se produit; sous l'action du champ magnétique on observe une luminosité entre les deux cathodes, dans le sens de l'axe de l'électro, comme pour les ampoules mises en rotation. A. Boutaric.

La décharge électrique par les pointes liquides; méthode hydrostatique pour mesurer l'intensité du champ électrique à leur surface. — Seleny (J.) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 69-91]. — A l'extrémité d'un tube de verre vertical étiré en pointe fine, on forme un ménisque liquide dont on peut faire varier la grandeur en faisant varier le niveau du liquide dans le tube. En face du ménisque est placée une plaque horizontale de métal reliée au sol par l'intermédiaire d'un galvanomètre. Le liquide (une solution de ClOH) est porté à un potentiel convenable par une machine statique. Un microscope de faible grossissement permet d'observer le ménisque.

Si on porte le ménisque à un potentiel positif, on observe d'abord une décharge isolée, que l'on ne peut retrouver au même potentiel qu'en laissant reposer le liquide quelques instants. Élevant le potentiel, on observe une nouvelle décharge isolée. C'est le premier stage dans lequel à chaque décharge le ménisque s'est un peu aplati, indiquant une variation dans la tension superficielle : la décharge a probablement nettoyé le ménisque.

Élevant encore le potentiel, on observe à chaque augmentation de voltage plusieurs décharges consécutives, suivies d'un arrêt. C'est le second stage.

Élevant encore plus le potentiel, on a le 3e stage dans lequel les décharges se succèdent à des intervalles d'autant plus rapprochés que le potentiel est plus élevé; observé dans l'obscurité, une espèce de crinière lumineuse semble sortir du pôle du ménisque, lequel est le siège d'une série de mouvements oscillatoires et projette parfois des gouttelettes.

Atteignant des potentiels encore plus hauts, le ménisque devient rigoureusement immobile; vu dans l'obscurité, il paraît entouré d'une gaine lumineuse ; la décharge est continue.

Abaissant alors le potentiel, les mêmes phénomènes se reproduisent dans l'ordre inverse, les potentiels de transition pouvant différer un peu.

Pour mesurer le champ moyen à la surface du ménisque, il suffit de mesurer la pression électrostatique reliée au champ par la relation :

$$\varpi = \frac{h^2}{8\pi}$$

Cette dernière se détermine par la dénivellation à produire dans le tube pour ramener le ménisque à la position initiale. On trouve que, tant que la décharge ne passe pas, la pression augmente paraboliquement en fonction du voltage; dès que la décharge se produit, la pression cesse brusquement de croître et présente même une légère décroissance quand le voltage croît. Au moment où le courant se produit, le produit du champ électrique par la racine carrée du rayon de la pointe est constant et égal à 56,9, le rayon variant entre 0,0146 et 0,0543 cm. Les champs trouvés au moment du début de la décharge, ont été fortement inférieurs à ceux indiqués par Chattock [*Phil. Mag.*, 20 (1910), p. 266] pour des pointes de platine, quoique les irrégularités du ménisque ne soient pas toujours intermittente est accompagnée d'une lueur en balai toute petite au pôle du ménisque; les champs électriques et les potentiels de fin de décharge ont pratiquement la même valeur que pour le cas des potentiels positifs.

Ajoutons que la hauteur du ménisque, pour un rayon donné, ne paraît avoir que peu d'influence sur le courant qui passe et que les rayons β et γ du radium ont seulement pour effet d'abaisser légèrement les potentiels de décharge. A. Foch.

Sur les limites de grande longueur d'onde de l'effet photo-électrique normal. — Pohl (R.) et Pringsheim (P.) [*Phil. Mag.* **26** (1913) 1017-1024]. — Les autenrs discutent les données expérimentales connues et regardent comme solidement établi que les limites de grande longueur d'onde de l'effet photo-électrique normal fournissent une mesure de la force de cohésion entre les électrons et la molécule illuminée. D'autre part, toutes les tentatives pour formuler quantativement cette relation rencontrent la difficulté que les valeurs de la limite, dans le cas de nombreux métaux et alliages, sont sujettes à de grandes variations. Les auteurs montrent expérimentalement, dans plusieurs cas, que ces variations peuvent être de près d'une octave. Il est difficile de déterminer les causes de ces variations, mais il semble bien que c'est dans l'état de la surface du métal qu'il faut les chercher. R. Girard.

Le potentiel positif dans l'effet photo-électrique. — **Kadesch (W. H.)** [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 63-64]. — Le potentiel positif V nécessaire pour empêcher de s'échapper les électrons photo-électriques a été déterminé pour le potassium et le sodium en coupant ces métaux en tranches que l'on soumettait à l'action du spectre d'étincelle du fer dans un cylindre de Faraday réuni à un électromètre. On a trouvé :

$$V = \times V_0 + kn$$

n étant la fréquence de la lumière étudiée et h une constante trouvée égale pour le sodium à 3,87 ; pour le potassium à 3,83. La vraie valeur est supérieure, toutes les causes d'erreur tendant à donner un nombre trop faible.

A. Foch.

Sur l'émission d'électrons par l'effet de la lumière. — **Pohl (R.)** et **Pringsheim (P.)** [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1112-1115]. — Deux faits intéressants sont mis en lumière. D'abord en ce qui concerne la partie sélective de l'effet photo-électrique, on sait que les différents métaux alcalins paraissent posséder une longueur d'onde de résonance, pour laquelle l'effet photo-électrique sélectif atteint son maximum. On a même voulu établir une relation de proportionnalité entre la longueur d'onde de résonance et le diamètre atomique. Les auteurs font observer que le maximum de l'effet photo-électrique sélectif ne correspond pas toujours rigoureusement à la même longueur d'onde. On peut observer des variations de l'ordre de 7 pour 100 selon l'état d'oxydation ou l'état colloïdal de la surface. En second lieu, en ce qui concerne l'effet photo-électrique normal, on a cherché à donner comme une constante caractéristique de chaque métal la longueur d'onde maximum à partir de laquelle l'effet est sensible. MM. Pohl et Pringsheim ont constaté que cette limite est elle aussi très mal déterminée et peut varier, par exemple, sur l'amalgame de calcium, dans l'étendue d'une octave entière selon l'état de propreté de la surface. De tous ces faits les auteurs sont enclins à conclure que les couches gazeuses superficielles jouent peut-être un rôle essentiel dans l'effet photo-électrique normal.

L. Bloch.

Absence d'effet photo-électrique sur les surfaces métalliques fraîchement grattées lorsqu'on élimine toute trace de gaz actif chimiquement. — **Fredenhagen (K.)** et **Küstner (H.)** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 65-68]. — On connaît depuis longtemps les phénomènes de *fatigue* photo-électrique présentés par un métal soumis à l'action de la lumière, et l'on a interprété en général ces phénomènes comme dus à l'absorption du gaz par la surface ou à l'oxydation. Il se formerait ainsi une couche moins sensible que le métal pur. Mais on peut tout aussi bien, avec M. Fredenhagen, expliquer ces phénomènes en disant que l'effet photo-électrique est corrélatif d'une attaque chimique et tient aux mêmes causes que les « effets de réaction » observés par Haber et Just. Cette façon de voir reçoit une certaine vraisemblance des expériences faites par Fredenhagen sur l'émission thermique des métaux et paraît compatible aussi avec les faits observés par Greinacher et par Pohl et Pringsheim. Toutefois, pour décider avec certitude entre l'ancienne façon de voir et la nouvelle, il fallait tenter d'étudier directement les effets photo-électriques dans un vide beaucoup plus parfait que celui dont on se contente d'ordinaire. Si l'on arrive à réaliser un vide assez bon pour éliminer toute trace de gaz actif chimiquement, et si dans ce vide on peut réaliser une surface métallique fraîchement grattée, l'effet photo-électrique devra être maximum d'après l'ancienne théorie (action directe de la lumière sur les électrons), il devra au contraire être nul s'il tient à une réaction chimique entre métal et gaz. Grâce à un dispositif expérimental ingénieux, M. Küstner est arrivé à préparer et à renouveler dans le vide une surface de zinc fraîchement grattée. Le vide était beaucoup plus parfait que ceux dont on se sert ordinairement, les dernières traces de gaz actifs étaient absorbées par le potassium chauffé. Dans ces conditions, l'effet photo-électrique du zinc devient plus de mille fois inférieur à la valeur qu'il a dans les conditions ordinaires. Lorsqu'on introduit progressivement des traces de gaz actifs, on peut reproduire, à volonté, les effets classiques de fatigue positive ou négative. Les gaz neutres n'exercent aucune action. Tous ces faits sont un argument sérieux en faveur de l'origine chimique des effets photo-électriques.

L. Bloch.

Origine de l'ionisation thermique produite par le carbone. — **Pring (J. M.)** [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1913) 344-360]. — En collaboration avec A. Parker[1], l'auteur avait montré que l'ionisation produite par le carbone à haute température et en présence du gaz sous de basses pressions, est réduite à une valeur beaucoup plus faible par l'élimination des impuretés du carbone et l'augmentation du degré du vide. Ces résultats jetant un doute sérieux sur la théorie de l'émission électronique des solides incandescents, l'auteur s'est proposé de les établir par des expériences indiscutables et de voir s'il subsiste une émission d'électrons par le charbon incandescent quand on supprime complètement les effets d'ionisation dus à des actions chimiques.

L'appareil utilisé est représenté sur la figure 1. Les

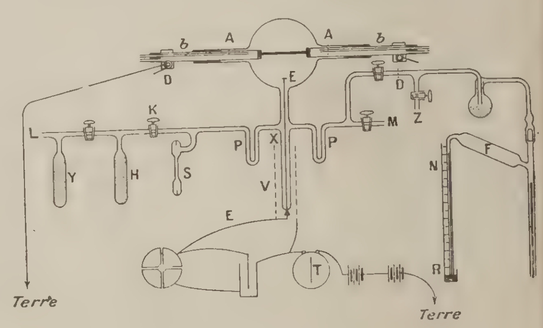


Fig. 1.

tubes de cuivre A, servent à amener le courant qui portera le carbone à l'incandescence. Le charbon a la forme d'une baguette creuse de 8 cm de long, 5 cm de diamètre extérieur, le diamètre intérieur ayant 15 cm; on le purifie avec soin, et, avant de l'utiliser, on le chauffe pendant très longtemps sous de basses pressions. Pour les mesures d'ionisation, faites par un galvanomètre ou un électromètre de Dolezaleck, suivant les cas, une des extrémités D est mise au sol, le disque E situé à 8 cm du charbon incandescent étant maintenu au potentiel de 220 volts. Le vide dans l'appareil est effectué par une pompe de Gaede reliée en M; le tube H contenant du charbon de bois refroidi par l'air liquide permet d'atteindre un vide plus parfait; les tubes en U, P, entourés d'air liquide, condensent les vapeurs du mercure et de la graisse des robinets; le tube spectroscopique S permet l'examen des gaz présents et donne une idée de la pression au-dessous de la limite décelable par la jauge à mercure. On mesure la température du charbon par une méthode optique.

1. *Phil. Mag.*, **23** (1912) 199.

Le degré de vide obtenu avec le carbone froid n'est pas mesurable : aucune trace de décharge n'est visible, dans le tube spectroscopique avec une bobine d'induction qui, dans l'air, donnait une étincelle de 12 cm. Mais le charbon étant

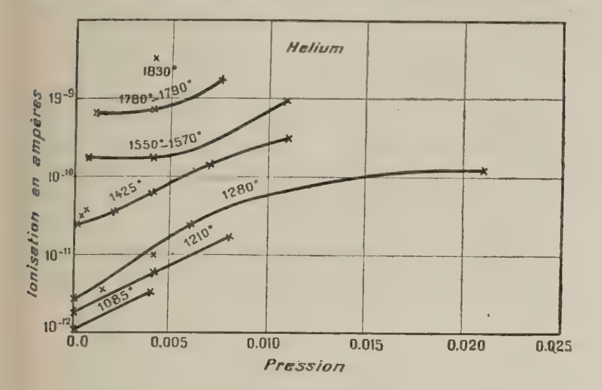


Fig. 2.

chauffé à 1300°, une notable quantité de gaz apparaît au bout d'un certain temps ; la plus basse pression obtenue avec le carbone à 1900° est de 0,0002 mm, mais dans beaucoup de cas elle ne descend pas au-dessous de 1 mm.

Les mesures du courant d'ionisation ont été faites pour

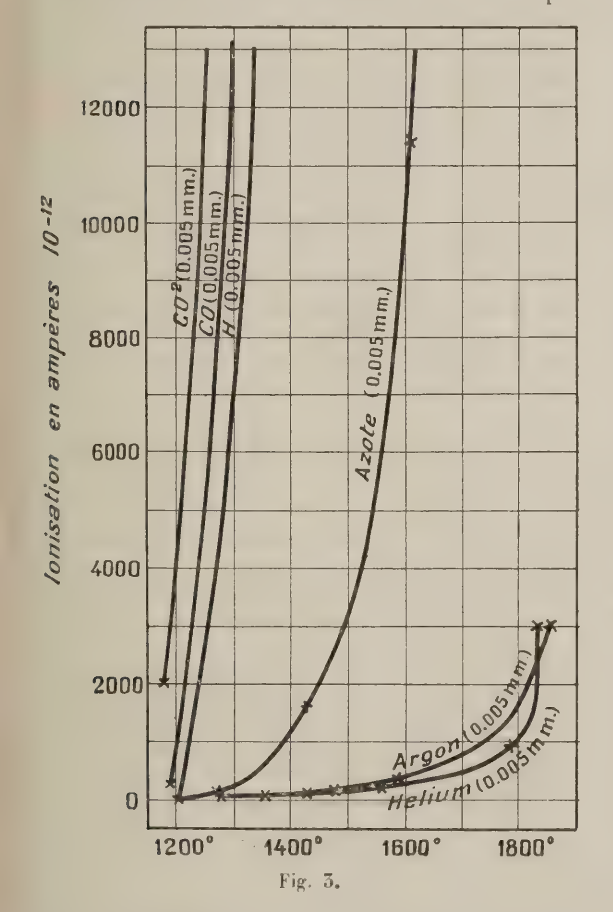


Fig. 3.

le vide le plus parfait que l'on prouvait réaliser, et, ensuite, en présence de différents gaz (H, CO, CO^2, *He*, *Ar*), purifiés avec soin, sous des pressions variables.

Résultats. — L'intensité du courant d'ionisation augmente en général avec la température et avec la pression du gaz résiduel, quel que soit ce gaz. C'est ce que montrent les courbes de la figure 2 relatives à l'hélium.

D'ailleurs, quand on augmente la pression, un certain intervalle de temps est nécessaire avant que le maximum d'ionisation soit atteint : les points représentés sur les courbes se rapportent à ce maximum. Dans les expériences à basse pression, la différence de potentiel utilisée pour collecter les ions ne joue qu'un rôle insignifiant : et les grandes divergences observées avec les divers gaz ne peuvent pas du tout être expliquées par les différences des mobilités des ions.

L'ionisation obtenue avec les divers gaz va en croissant dans l'ordre suivant :

hélium } azote, hydrogène, oxyde de carbone, anhy-
argon } dride carbonique.

Cet ordre est celui dans lequel croît l'activité chimique du carbone pour ces gaz. Les courbes de la figure 3, représentent l'ionisation produite par les divers gaz à la pression de 5 mm, pour diverses températures. En traçant des courbes analogues, pour les plus faibles pressions qui ont été utilisées, on obtient comme minimum du courant d'ionisation par cm² de carbone $1,7.10^{-12}$ amp. à 1200° et $8,5.10^{-9}$ amp. à 2025°. Ces valeurs sont environ 10^7 et 10^{14} fois plus faibles que celles évaluées primitivement par Richardson et sur lesquelles il a basé sa théorie de l'émission thermique des ions ; elles sont encore 10^5 plus faibles que celles calculées à nouveau par Richardson après la revision des constantes de sa formule.

En résumé, l'ionisation produite par le carbone incandescent doit être attribuée en grande partie à une réaction chimique entre le carbone et les gaz environnants. S'il est difficile de prouver définitivement qu'il n'y a pas émission d'électrons par le carbone lui-même, il est certain que cette émisson est extrêmement faible vis-à-vis de celle que l'on doit attribuer aux modifications chimiques. Le faible courant résiduel que l'on observe dans un vide très élevé après un chauffage prolongé n'est pas supérieur à celui que peut faire prévoir la très grande difficulté de faire disparaître les dernières traces de gaz. A. Boutaric.

Sur les thermions émis par le platine. — **Sheard (C.)** [*Phys. Rev.*, **3** (1913) 144-146]. — Suite de l'étude publiée dans la *Phys. Rev.*, octobre 1913.

1° Si on chauffe un fil de platine porté à un potentiel positif, les courants positifs obtenus *au début* suivent la loi de Richardson

$$i = AT^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{b}{T}},$$

T étant la température absolue.

2° Il existe deux constantes b, l'une convenant aux températures comprises entre 600 et 725° C ; l'autre aux températures allant de 725° à 850° C ; mais cette dernière valeur change si on continue à chauffer et tend vers la première, ce qui indique deux sources d'ions, l'une pour laquelle $\frac{e}{m} = 34$, l'autre pour laquelle $\frac{e}{m} = 25$.

3° Si on vient à mouiller le fil de platine, au moment où le courant commence à baisser, il se produit un accroissement brusque de l'ionisation suivi d'une décroissance, laquelle présente un coude vers la 3ᵉ minute ; cela montre l'influence de la vapeur d'eau sur l'ionisation positive, et pourrait expliquer les résultats de Klemenciewicz, les différents gaz susceptibles de rétablir l'émission thermionique étant simplement chargés de vapeur d'eau.

4° Si on chauffe le fil dans l'hydrogène ou l'anhydride carbonique lorsqu'il ne peut plus produire que des courants très faibles, on observe une brusque augmentation suivie d'une décroissance jusqu'aux valeurs initiales et paraissant due aussi à des traces de vapeur d'eau ou d'hydrogène.

5° Si on plonge le fil dans l'acide nitrique, on observe

que le courant initial est presque doublé, ce qui permet de croire que la vapeur d'eau chauffée produit des ions H et de l'oxygène formant des oxydes solubles dans l'acide.

6° Si on chauffe le fil de 550 à 900°, on observe dans les courants d'ionisation un maximum oscillant entre 600 et 650° et un minimum vers 850°. L'explication en sera donnée ultérieurement.

L'auteur conclut à deux sources de thermions, l'une externe passagère et produisant les premiers effets, l'autre interne et permanente. A. Foch.

Comparaison des résultats de l'analyse électromagnétique et de l'analyse spectrale des rayons canaux. — Stark (J.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 961-969]. — M. Stark appelle analyse électromagnétique des rayons canaux la méthode qui a donné les résultats les plus brillants entre les mains de J. J. Thomson et qui consiste à dévier les rayons canaux par un champ électrique et magnétique, de façon à séparer sur l'écran fluorescent ou sur la plaque photographique les images dues aux rayons de différentes vitesses ou de charge spécifique différente. L'analyse spectrale des rayons canaux, qui a surtout été pratiquée par Stark lui-même et ses élèves, consiste dans l'étude de l'effet Doppler présenté par les rayons canaux, la répartition de l'intensité lumineuse entre la raie au repos et les raies déplacées permettant de conclure à la présence de particules positives possédant des vitesses et des charges inégales. On ne sera pas surpris que les préférences de M. Stark semblent aller à cette seconde méthode. Les deux méthodes ont permis d'établir l'existence d'ions positifs monovalents de H, He, C, N, O, Cl, Ar, J, Hg., d'ions positifs divalents de He, C, N, O, Cl, Ar, Hg, d'ions trivalents de Ar, Hg et N. La méthode spectrale a seule pu jusqu'ici déceler les ions divalents de S et I, les ions trivalents de O, S et Cl. Par contre, la méthode électromagnétique est la seule qui ait permis de saisir les ions Hg penta, hexa et heptavalents. M. Stark montre que l'inégale efficacité des deux méthodes suivant les cas dépend des nécessités expérimentales de leur application, les conditions convenables pour l'emploi de la méthode spectrale étant bien plus favorables à la formation d'ions polyvalents que celles de la méthode électromagnétique. Il conviendrait pour atténuer cette infériorité d'appliquer la méthode électromagnétique en établissant deux pressions très différentes en avant et en arrière de la cathode. Le gaz à étudier devrait se trouver en avant de la cathode mélangé à un gaz peu diffusant (H, He, H_2O) de pression relativement élevée, tandis qu'en arrière de la cathode on devrait avoir un vide aussi poussé que possible. Cette double condition pourrait être réalisée par l'emploi de trous très fins servant de canaux cathodiques. L. Bloch.

Sur la charge positive multiple des atomes chimiques. — Stark (J.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 965-969]. — M. Stark rappelle qu'il existe dans les tubes à vide, et particulièrement dans les tubes à rayons canaux, des ions positifs à charge multiple. Ces ions peuvent être produits par le choc d'un rayon cathodique contre un ion positif à charge simple, ou encore par le choc d'un rayon cathodique contre une molécule neutre, avec départ simultané de deux ou plusieurs électrons. Cette dernière hypothèse paraît à M. Stark la plus vraisemblable, car les chances de choc d'un corpuscule contre un atome déjà chargé sont pratiquement nulles. D'ailleurs, l'expulsion simultanée de deux ou plusieurs électrons peut être soit un effet direct de la collision, soit seulement un effet indirect, par suite d'échanges d'énergie se propageant d'un bout à l'autre de l'atome.

Les mêmes remarques s'appliquent avec plus de vraisemblance encore aux cas, mis hors de doute par les expériences de M. Stark, où il y a ionisation multiple d'atomes au repos par choc des rayons canaux ou ionisation multiple des rayons canaux eux-mêmes par choc contre des molécules au repos. L. Bloch.

Sur les rayons secondaires des rayons canaux. — Baerweld (H.) [*Ann. d. Phys.*, **41** (1913) 643-669]. — Les expériences paraissent confirmer les résultats de Lenard et Moutier que l'énergie des rayons secondaires est essentiellement conditionnée par celle des rayons primaires. L'auteur est en désaccord sur plusieurs points avec les résultats et les interprétations de J. J. Thomson.

L. Bloch.

Phénomènes cosmiques

Longueurs d'onde dans les spectres de la chromosphère obtenus lors de l'éclipse de 1905. — Mitchell (S. A.) [*Astrophys. Journ.* **38** (1913) 407-496]. — Les spectrogrammes ont été pris par l'auteur dans la petite ville de Daroca (Espagne), au voisinage de la ligne centrale de la totalité. Il a utilisé cinq instruments à réseaux, trois de petite dispersion et deux de grande dispersion. Il ne sera question ici que des résultats obtenus avec les appareils très dispersifs, munis l'un d'un réseau plan, l'autre d'un réseau concave.

Le réseau concave était tracé sur une surface parabolique; il avait quatre mètres de diamètre et 14 438 traits par mètre. Le montage en était extrêmement simple. La lumière du célostat était réfléchie horizontalement sur le réseau, au foyer duquel se trouvait disposée une plaque photographique. La nature particulière de la source à étudier (croissant solaire très délié) permettait d'ailleurs de supprimer la fente. Le réseau a 1m,50 de longueur focale. Pour l'étude d'une source terrestre, l'appareil pouvait être muni d'un collimateur formé de deux miroirs concaves et d'une fente.

Le réseau plan, destiné à fournir, au besoin, des renseignements complémentaires, était un réseau de Rowland de 6 mètres, ayant 1500 traits par mètre. La lumière du célostat tombait horizontalement sur ce réseau. Une lentille de 184 cm de foyer projetait le spectre sur la plaque photographique. Quoique le ciel fût nuageux le 30 août, jour de l'éclipse, l'expédition eut la bonne fortune de pouvoir observer la totalité d'une façon ininterrompue.

Ce premier travail ne fait mention que des résultats relatifs au spectre des flammes solaires, pris vers la fin de la totalité. Les spectres obtenus sont remarquables par leur bonne définition, leur dispersion normale et leur étendue (de λ 3300 à D_3 de l'hélium pour le réseau parabolique; de 3300 à 6200 pour le réseau plan). Sur les photographies obtenues, les lignes H et K de l'hydrogène indiquent l'existence de nombreuses protubérances. Enfin, beaucoup de fortes lignes contiennent une partie renversée très fine à leurs centres.

Au sujet des mesures, il faut remarquer que, les spectres étant pris sans fente, les lignes, au lieu d'être droites, sont la forme de croissants, images monochromatiques de la chromosphère. La chromosphère s'étend donc, pour les différentes lignes, à différentes hauteurs au-dessus du niveau défini par le bord de la lune projeté sur le soleil. L'exposition a duré depuis environ 10 secondes avant la fin de la totalité et a continué jusqu'à la fin de celle-ci :

l'image obtenue n'est donc pas un instantané, mais une résultante des états successifs de la chromosphère pendant 10 secondes.

Le spectre d'émission de la chromosphère, obtenu dans ces expériences, a été comparé à son spectre d'absorption (ligne de Fraunhofer), tel qu'il résulte par exemple des déterminations de Rowland. Beaucoup de lignes coïncident dans les deux spectres, à une très haute approximation. La différence la plus caractéristique est relative aux intensités. Des lignes fortes dans l'un des spectres ne le sont pas dans l'autre, et réciproquement; il y a cependant des lignes fortes à la fois dans les deux spectres. Cette différence n'a, du reste, rien de surprenant. Dans le spectre d'absorption, une couche de faible densité, mais très haute, et une couche basse et dense peuvent très bien absorber également et, par conséquent, donner des lignes d'à peu près même intensité. Il est évident, au contraire, que dans le spectre l'hydrogène. Une des plus remarquables différences entre les intensités des lignes dans les deux spectres est peut-être celle relative à la ligne 3709,50 de la chromosphère. Dans les tables de Rowland, on trouve une ligne à λ 3709,389 appartenant au fer, avec l'intensité 8. Vu la grande exactitude des mesures actuelles, il est impossible d'admettre que 3709,50 est bien la même ligne. La ligne de la table de Rowland la plus voisine de 3709,50 est 3709,54 avec l'intensité 0. Les tables d'Exner et Haschek montrent que cette dernière ligne est due à la fois au zirconium et au vanadium. Les lignes ne sont pas observées dans l'arc; dans l'étincelle, l'intensité pour *Zr* est 15, et 3 pour V. Ces intensités montrent que ces deux lignes sont renforcées. On doit donc admettre que la ligne chromosphérique 3709,50 correspond plus exactement à la faible ligne 3709,54 de Rowland qu'à la beaucoup plus forte ligne du fer 3709,389.

L'auteur a apporté le plus grand soin à l'identification,



Fig. 1. — Spectre de la chromosphère région de H et K (agrandi 5 fois).

d'émission la couche basse et dense pourra donner des lignes plus intenses que l'autre. D'autres causes peuvent intervenir aussi, mais le principal facteur est certainement l'étendue en hauteur des couches de vapeurs. Les lignes H et K du calcium, et les lignes de l'hydrogène sont les plus fortes de la chromosphère, principalement parce que ces corps s'étendent plus haut que les autres éléments. Il faut ajouter qu'outre ces différences entre les lignes de différents éléments qui tiennent, comme on vient de le voir, surtout à une répartition différente de leurs vapeurs, on observe encore d'énormes différences pour les lignes d'un même élément dans les deux spectres (émission et absorption). En général, aux plus fortes lignes dans le spectre d'absorption correspondent bien les plus fortes lignes dans le spectre chromosphérique, mais il n'en est pas toujours ainsi. Presque sans exception les lignes renforcées, ou celles qui sont plus fortes dans l'étincelle que dans l'arc, donnent de plus fortes lignes dans la chromosphère, les différences étant en général assez marquées. Même en laissant de côté les lignes renforcées, il est impossible de prévoir quelle sera l'intensité d'une ligne d'émission, connaissant son intensité dans le spectre de Rowland. En un mot, on peut dire que, dans les deux spectres, on a affaire à des spectres pris dans des conditions électriques, thermiques ou de pression différentes. On doit s'attendre à des différences; les expliquer dans leur détail est une autre affaire.

Les principales différences pour les plus fortes lignes sont trouvées pour l'hélium et l'hydrogène. Comme on sait, on ne trouve pas dans le soleil de lignes d'absorption de l'hélium. On trouve dans la chromosphère la série entière de dont on conçoit l'importance, du plus grand nombre possible de lignes du spectre de la chromosphère. Il a utilisé surtout dans ce but les *Tables* 1912 d'Exner et Haschek et le *Handbuch der Spectroscopie* de Kayser. Ses tableaux, auxquels on voudra bien se reporter sur le mémoire original, présentent à ce point de vue le plus grand intérêt, malgré certaines incertitudes inévitables dans ce genre de recherches.

Ces spectres obtenus sans fente donnent, d'autre part, le moyen de déterminer facilement les hauteurs auxquelles les vapeurs, formant la chromosphère, s'étendent au-dessus de la photosphère, en mesurant la longueur des arcs chromosphériques (rappelons-nous, en effet, que les lignes ont ici la forme d'arcs, puisque ce sont des images monochromatiques du croissant de chromosphère limité par le bord de la lune). On conçoit, en effet, que, connaissant les diamètres apparents lunaire et solaire, on puisse, de la longueur des arcs chromosphériques correspondant à chaque élément, déduire approximativement la hauteur de la vapeur émissive correspondante. Les tableaux mentionnés plus haut contiennent ces hauteurs approximatives comptées en kilomètres. On voudra bien s'y reporter; il est impossible de reproduire ici les 2841 lignes du spectre de la chromosphère étudiées par l'auteur. Parmi ces nombreuses lignes, il n'y en a que 126 qui n'aient pas été identifiées avec des lignes de Rowland.

Le tableau suivant donnera une idée assez nette de la composition chimique de la chromosphère, résultant de cette étude spectroscopique. Ce tableau n'est autre, comme on le voit, qu'un tableau périodique des poids atomiques.

Sous chaque élément figure d'abord son poids atomique; ensuite, en italique, le nombre total de lignes appartenant à cet élément, et trouvées dans la chromosphère. Le trait gras renferme tous les éléments rencontrés. On doit y ajouter l'hydrogène, représenté par 30 lignes. Il y a probablement aussi de faibles lignes de l'argent, du cadmium, du niobium et du molybdène.

des lignes des différents éléments, on trouve que les éléments peuvent être divisés en trois groupes :

Groupe I. — Lignes fortes dans les deux spectres (absorption et émission) : Ca, Mg, Al.

Groupe II. — Lignes relativement plus fortes dans le spectre d'émission que dans le spectre d'absorption : H, He, Ti, Cr, C, V, Zr, Sc, La, Y, Sr, Ba, Nd.

Table périodique des poids atomiques.

En caractères italiques on a indiqué le nombre total de lignes pour chaque élément trouvé dans la chromosphère.

He 4 *15*	Li 7 ..	Be 9 ..	B 11 ..	C 12 *160*											N 14 ..	O 16 ..	Fl 19 ..
Ne 20 ..	Na 23 *3*	Mg 24 *10*	Al 27 *3*	Si 28 *7*											P 31 ..	S 32 ..	Cl 35 ..
A 40 ..	K 39 ..	Ca 40 *35*	Sc 44 *55*	Ti 48 *333*	V 51 *170*	Cr 52 *191*	Mn 55 *78*	Fe 56 *729*	Ni 59 *146*	Co 59 *102*	Cu 64 *2*	Zn 65 *4*	Ga 70 ...	Ge 72 ..	As 75 ..	Se 79 ..	Br 80 ..
Kr 83 ..	Rb 85 ..	Sr 87 *12*	Y 89 *48*	Zr 91 *127*	Nb 94 ..	Mo 96 ..		Ru 102 ..	Rh 103 ..	Pd 106 ..	Ag 108 ..	Cd 112 ..	In 115 ..	Sn 119 ..	Sb 120 ..	Te 127 ..	I 127 ..
Xe 131 ..	Cs 133 ..	Ba 137 *11*	La 139 *43*	Ce 140 *67*	Pr 141 *1*	Nd 144 *54*	Sa 150 *19*	Eu 152 *6*	Gd 157 *22*								
			Tb 159 ..	Dy 162 *3*	Nh ? *1*	Er 167 *17*	Tm 168 ..	Ny 172 ..	Lu 174 ..								
					Ta 181 ..	W 184 ..		Os 191 ..	Ir 193 ..	Pt 195 ..	Au 197 ..	Hg 200 ..	Tl 204 ..	Pb 207 ..	Bi 208 ..		
		Ra 226 ..		Th 232 ..		U 238 ..											

Ainsi, on a trouvé dans la chromosphère presque tous les éléments que l'on trouve dans le spectre solaire ordinaire. On trouve en plus, dans la chromosphère, l'hélium, et aussi quelques terres rares, comme le dysprosium et le néoholmium, qui ont été isolées postérieurement aux identifications de Rowland. Les éléments classés dans le spectre de Rowland, d'après le nombre de lignes qui appartiennent à chacun d'eux, se répartissent dans l'ordre suivant :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe,	Ni,	Ti,	Mn,	Cr,	Co,	C,	V,	Zr,	Ce,	Ca,
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Sc,	Nd,	La,	Y,	Nb,	Mo,	Pd,	Mg,	Na,	Si,	H,
23	24	25								
Sr,	Ba,	Al.								

Le même classement fait pour la chromosphère donne la liste :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe,	Ti,	Cr,	V,	C,	Ni,	Zr,	Co,	Mn,	Ce,	Sc,
12	13	14	14	16	17	18	19	20	21	22
Nd,	Y,	La,	Ca,	H,	Gd,	Sa,	Er,	He,	Sr,	Ba
23	24	25								
Mg,	Si,	Eu.								

En comparant les ordres des éléments dans ces deux listes, et aussi en tenant compte des intensités relatives

Groupe III. — Lignes relativement plus fortes dans le spectre d'absorption que dans le spectre d'émission : Fe, Mn, Ni, Na, Nb, Mo, Pd.

Ce classement est pratiquement le même que celui obtenu dans la discussion de l'éclipse de 1901.

On a déjà vu plus haut que les lignes renforcées sont plus intenses dans le spectre de la chromosphère (émission) que dans le spectre solaire ordinaire (absorption). Si Norman Lockyer avait, le premier, reconnu l'importance des lignes renforcées dans les spectres d'éclipses, les tables jointes au mémoire montrent que non seulement les lignes renforcées sont plus fortes, mais qu'elles s'étendent à des niveaux plus élevés que les lignes non renforcées. Or, la plus grande altitude a évidemment pour conséquence des modifications importantes : 1° dans les conditions thermiques; 2° dans les conditions électriques; 3° dans les conditions de pression; 4° dans la composition des gaz émissifs, qui doivent se mélanger avec les gaz de la chromosphère supérieure, comme l'hydrogène. En faisant la part de ces quatre facteurs, il semble que les vapeurs donnant lieu aux lignes renforcées montent à des altitudes relativement élevées, dont il résulte un abaissement de pression et un mélange avec l'hydrogène qui favorisent les conditions de renforcement. Des expériences terrestres seraient peut-être possibles pour consolider ce point de

vue et voir si réellement aucun autre facteur ignoré n'entre en jeu.

Voici quelques remarques particulières à certains éléments émissifs rencontrés dans la chromosphère :

Hydrogène. — 35 lignes de la série de l'hydrogène sont observées, y compris H_α. Les longueurs d'onde mesurées s'accordent bien avec la formule de Balmer, dans laquelle la limite de la série est à la λ 3646,125. La ligne observée par Fowler à λ 4686 dans beaucoup de spectres d'éclipses, et qui a été trouvée appartenir à la série principale de l'hydrogène, est nettement visible dans les présents spectres, et s'étend à 2000 km au-dessus de la photosphère.

Terres rares. — Sur les 2841 lignes du tableau, 336 appartiennent à des terres rares, soit environ un huitième. Pratiquement, toutes les terres rares actuellement connues sont représentées dans la chromosphère par leurs plus fortes lignes.

Gaz rares de l'air atmosphérique. — Le néon, l'argon, le krypton et le xénon paraissent absents de la chromosphère.

Substances radioactives. — L'auteur croit à l'existence du radium, de l'émanation de l'uranium dans le soleil. Mais jusqu'à présent ces éléments radioactifs ne se sont manifestés dans aucun spectre. L. Brüninghaus.

La radiation solaire. — Wery (F.-W.). [*Amer. Journ. of Sc.*, **36** (1913) 609-635]. — La méthode bolométrique est préférable à la méthode actinométrique pour déterminer la constante solaire, les causes d'erreurs portant sur toutes les longueurs d'onde modifieront peu la forme de la courbe, et la position du maximum d'énergie est peu altérée ; mais ce qui peut être une cause d'erreur sensible, c'est la présence d'une bande d'absorption atmosphérique au voisinage de l'ordonnée maximum.

Il faut noter que l'extrémité du spectre infra-rouge est beaucoup plus intense que ce à quoi on pourrait s'attendre d'après les courbes théoriques, pour les températures indiquées par la position du maximum d'énergie dans le spectre ; ceci est vraisemblablement dû à ce que la radiation solaire est la somme d'émissions provenant de profondeurs différentes et à des températures très différentes. Les mesures spectrobolométriques tendraient par suite à exagérer l'importance des grandes longueurs d'onde. Suivant Abbott, $\lambda_m = 0,458\ \mu$.

Le spectre solaire ultra-violet n'est pas ce à quoi l'on pourrait s'attendre, d'après la courbe théorique donnée par la loi de Planck ; ceci peut être dû au transfert de l'énergie absorbée dans les raies de Fraunhofer de l'ultra-violet à des radiateurs portés à plus basse température, l'atmosphère terrestre absorbe énormément ces radiations. Mais la question de savoir quelle est l'absorption par l'atmosphère solaire est d'un grand intérêt. Il faudrait également savoir si la chaleur sur la Terre est plus forte au moment du maximum des taches, bien qu'en général l'opinion contraire soit admise. Aux Indes, il semble que la température est plus élevée au moment de ce maximum, mais une élévation de température sur les mers augmentera l'évaporation et par suite la nébulosité et la précipitation.

On a essayé de donner des formules reliant l'absorption de la radiation solaire à la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère ; en effet, de multiples observations montrent cette action absorbante. Avec une telle formule, il deviendra possible d'utiliser les innombrables observations actinométriques qui ont été faites. L'auteur a pu tracer des courbes permettant de faire cette correction, mais il faut faire des mesures sur la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère, en même temps que l'on exécute les mesures actinométriques. Il est vrai qu'il faudrait connaître la répartition de la vapeur d'eau suivant la verticale, et les diverses quantités présentes aux différents niveaux, aussi la correction ne peut-elle se faire d'une façon absolument rigoureuse, et on ne peut la considérer comme satisfaisante que lorsque le nombre des observations est suffisant pour éliminer les fluctuations de la valeur moyenne finale.

Cette correction a été appliquée à des mesures actinométriques exécutées à Washington. En général l'accord est satisfaisant pour montrer que l'emploi des tables peut se faire pour les mesures d'été et d'hiver ; en effet les résultats corrigés diffèrent peu pour des jours où la vapeur d'eau à la surface du sol varie dans la proportion de 1 à 7,5. Les tables sont d'ailleurs imparfaites parce que l'absorption par la vapeur d'eau de la radiation varie avec l'humidité relative, aussi bien qu'avec la tension de la vapeur, tandis que la correction ne tient compte que de ce dernier facteur.

Les valeurs trouvées au Mont Wilson ont été corrigées par l'auteur, mais n'ont pu l'être avec suffisamment de certitude par suite du manque de renseignements pour construire un tableau s'appliquant aux mesures de montagne ; les mesures faites sur la vapeur d'eau sur la montagne ont été multipliées par 0,887, comme Hann conseille de le faire, afin d'avoir la vapeur d'eau présente dans l'air libre ; de plus, l'auteur a été obligé de prendre une pression barométrique moyenne de 618 mm.

Il est d'autre part évident qu'il faut tenir compte des poussières. E. Salles.

Sur l'interprétation des phénomènes de la photosphère. — Julius (W. H.) [*Astroph. Journ.*, **38** (1913) 129-140]. — Le prof. Julius fait des objections à la théorie de la photosphère, d'après laquelle cette partie du soleil serait constituée par des nuages, les mesures de radiation faites en 1912, pendant l'éclipse, ayant montré qu'une atmosphère absorbante ou dispersante ne peut être cause de la chute d'intensité que l'on remarque du centre du soleil au bord, et il faut chercher à l'intérieur de la photosphère la raison de ce qu'elle apparaît plus brillante quand on la regarde suivant la direction d'un rayon, que quand on la regarde suivant une direction faisant un angle avec ce rayon. La photosphère ne peut être ainsi constituée qu'elle apparaîtrait comme un disque uniforme si les gaz environnants étaient absents. Il est donc nécessaire de considérer les couches situées au-dessous de ce que l'on appelle généralement la photosphère et examiner, en plus de l'émission et de l'absorption, les effets dus à la dispersion, la réfraction et la dispersion moléculaire de la lumière traversant un milieu entièrement gazeux, si l'on veut agir d'après cette variation d'éclat et ce fait que l'on voit le soleil comme un disque à bords bien nets. Certains phénomènes astronomiques se comprennent mieux si on suppose un gradient radial de densité des différentes couches, beaucoup plus petit que celui qui serait dû à la gravitation. On peut expliquer la netteté du bord solaire en supposant qu'en plus de la variation graduelle de densité optique, il y a un grand nombre de gradients de densité optique irréguliers dus à des courants de convection des différences de température et de composition. Dans ce cas la grandeur moyenne de ces gradients ira en diminuant en allant du niveau P au niveau Q (fig. 1), et si l'on construit les surfaces d'irradiation des surfaces P et Q en P_1 et Q_1, comme l'auteur l'a indiqué (1), les gradients en Q peuvent être si faibles que les rayons se dirigeant suivant une tangente Q_1E dans la direction de la terre ne sont pas suffisamment incurvés pour être la continuation des rayons ve-

1. *Le Radium*, **10** (1913).

nant de la surface d'irradiation O. Ceci peut avoir lieu si le rayon moyen de courbure des rayons tangents au niveau Q_1 est plus grand que mettons trois fois le rayon de la sphère Q. L'observateur recevra alors peu de lumière de Q et considérera le niveau Q comme étant en dehors du niveau du disque solaire.

Si d'autre part, les gradients dans P sont tels que le rayon moyens de courbure des rayon tangents est plus petit que mettons $\frac{1}{5}$, du rayon de la sphère P, nous pouvons nous attendre à ce qu'une fraction sensible de la

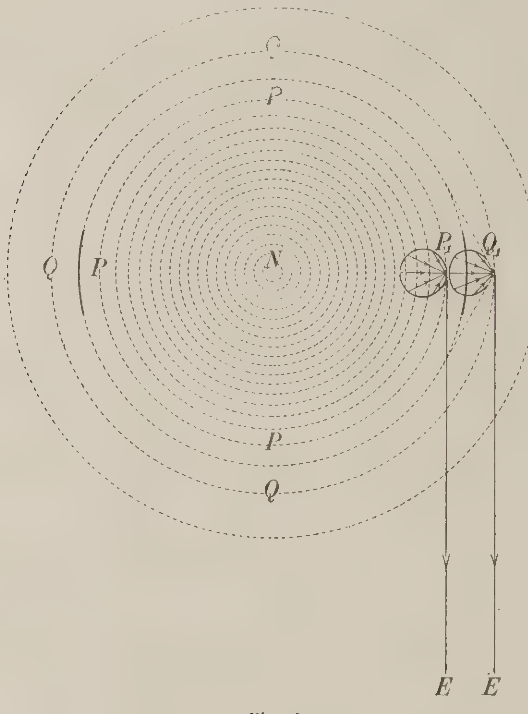


Fig. 1

lumière que P_1 reçoit de l'intérieur soit suffisamment déviée dans la région entourant P_1 de façon à se diriger vers la terre suivant la direction P_1 E. L'observateur considérera alors P_1 comme appartenant au bord du disque solaire. La transition du disque au reste semblera nette, si la distance minimum entre les niveaux tels que P et Q est moindre que 700 kilomètres, c'est-à-dire une seconde d'arc. Cette condition est compatible avec un gradient de pression radial plutôt faible. parce qu'il suffit que le rayon de courbure moyen des courbure des rayons déviés par les gradients réguliers de densité optique, soit environ 9 fois plus grand en Q qu'en P. On verra donc un bord net entre P et Q, mais on ne pourra pas dire qu'il y a une surface solaire réelle correspondante.

Les effets de réfraction irrégulière et de diffusion expliquent la variation d'intensité sur le disque solaire ainsi que la structure *en grains de riz* de la surface.

L'auteur annonce la publication d'expériences permettant de vérifier la théorie des taches qu'il a énoncée en 1909.

E. Salles.

La fin du spectre solaire dans l'ultraviolet à différentes hauteurs jusqu'à 9000 m. — Wigand (A.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1912) 1144-1148 — Les mesures ont été faites au moyen d'un spectrographe en quartz muni d'un filtre ultraviolet à vapeur de brome. Ce filtre a pour objet d'éviter le voile général dû à la lumière violette et au début de l'ultraviolet. L'expérience a montré qu'à Halle au niveau du sol et à 9000 m. d'altitude la limite extrême de l'ultraviolet solaire est sensiblement la même (289,75 et 289,60 μμ). La limite extrême de l'ultraviolet dans la lumière diffuse du ciel a été trouvée sensiblement égale, et peut-être légèrement plus petite que celle de l'ultraviolet solaire. Incidemment M. Wigand a déterminé les différentes raies d'absorption du spectre solaire entre 299,45 et 291,18 μμ.

L. Bloch.

Sur l'emploi des cellules photoélectriques à zinc ou à cadmium pour la photométrie de l'ultraviolet solaire. — Elster (J.) et Geitel (H.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 1-8]. — L'emploi des appareils photoélectriques à sphère de zinc nécessite un nettoyage fréquent du métal qui entraîne une variation de sensibilité. D'autre part les cellules photoélectriques à sodium ou à potassium ont l'inconvénient d'être très sensibles à la lumière visible et relativement peu à l'ultraviolet. MM. Elster et Geitel ont construit, pour l'étude spéciale de l'ultraviolet solaire, des cellules photoélectriques à zinc ou à cadmium, tout à fait semblables à leurs cellules à potassium, c'est-à-dire où la couche de métal sensibles est obtenue par distillation. Cette distillation doit se faire, surtout pour le zinc, dans un vide très poussé, en présence de calcium chauffé. La cellule est remplie finalement d'argon sous faible pression.

Les cellules ainsi préparées présentent un double avantage. Leur sensibilité est parfaitement constante pendant plusieurs jours. D'autre part le courant photoélectrique est bien proportionnel à l'intensité de la lumière incidente. Par contre, il faut éviter d'atteindre les potentiels disruptifs, car le passage de l'effluve détruit en grande partie la sensibilité des cellules. Des recherches méthodiques ont été faites pour determiner la région de sensibilité photoélectrique des cellules à zinc ou à cadmium. La limite inférieure de cette région est déterminée par la transparence du verre *uviol* qui cesse au voisinage de 224 μμ. La limite supérieure est voisine de 400 pour le zinc, de 390 pour le cadmium. Ces nouvelles cellules semblent donc parfaitement adaptées à l'étude photoélectrique de l'ultraviolet solaire, dont la limite inférieure est voisine de 280 μμ. La cellule à zinc peut fonctionner convenablement avec un galvanomètre donnant 10^{-9} ampère, la cellule à cadmium nécessite l'emploi d'un électromètre comme l'électromètre à fil.

L. Bloch.

Détermination des changements de teneur en émanation de l'atmosphère avec l'altitude. — Wright (J.) et Smith (O.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 51-58]. — En employant la méthode d'absorption par le charbon de noix de coco, on a fait des déterminations quantitatives de la teneur en émanation de l'air à Manille, 5 m. au-dessus du niveau de la mer, et au mont Pausi, 2460 m. au-dessus du niveau de la mer.

La valeur moyenne de la teneur en émanation par m^3, expérimée enou équivalent de radium, est $82{,}48.10^{-12} g.$ à Manille, tandis qu'elle est 4 fois plus faible au mont Pausi ($19{,}18.10^{-12}$ *g.*).

En un endroit fixe, la teneur en émanation subit des variations irrégulières en rapport avec les variations météorologiques. Le temps pluvieux, avec vent fort, donne toujours des valeurs faibles, le beau temps donne généralement des valeurs élevées. De plus pendant la nuit on trouve des valeurs beaucoup plus fortes que pendant le jour.

L. Bloch.

Enregistrement de la teneur en émanation de l'air du sol à Potsdam au moyen de l'électromètre de Benndorf. — Kähler (K.) [*Phys. Zeitsch.*,

15 (1914) 27-34]. — La valeur absolue de la teneur en émanation de l'air du sol à une profondeur de 1 m environ a été trouvée égale à $0{,}22.10^{-7}$ unités électrostatiques (moyenne annuelle). Ce nombre est notablement plus faible que les nombres trouvés par Endrös à Munich ($1{,}2.10^{-7}$) et par Gockel à Fribourg (de 2 à 7.10^{-7}). La différence tient sans doute à la différence géologique des terrains (sables à Potsdam, roches compactes du plateau bavarois et de la Suisse). Il est à remarquer qu'à Potsdam la teneur moyenne de l'air en émanation est aussi beaucoup plus faible qu'en Suisse et à Munich. Le nombre indiqué plus haut pour la teneur en émanation de l'air du sol correspond à 45 ions par seconde et par cm^3, il est donc encore bien supérieur à ce qu'on observe à l'air libre (0,5).

En ce qui concerne la teneur en émanation de l'air du sol, elle présente un maximum en été, un minimum en hiver. La variation diurne paraît être une double périodicité, avec maximum principal à 7 h. du soir, maximum secondaire à 6 h. du matin, minimum principal à midi, maximum secondaire peu après minuit. Les variations irrégulières sont exactement opposées à celles de la pression atmosphérique. L'effet du vent n'est pas bien net. Il n'y a non plus aucune corrélation régulière avec la conductibilité électrique de l'atmosphère. L. Bloch.

Sur l'électrisation des précipitations atmosphériques. — Simpson (G.-C.). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913), 1057-1066.] — A Potsdam, les précipitations atmosphériques entraînent plus d'électricité positive que d'électricité négative, mais la différence est moindre qu'à Simla, sauf par grêle ou grésil. D'une manière générale, les résultats observés sont bien concordants avec ceux qui ont été trouvés à Simla et conduisent l'auteur à confirmer la théorie qu'il a donnée sur l'origine des orages, ceux-ci ne sont pas dus à de purs effets d'influence électrostatique sur les gouttelettes d'eau. L. Bloch.

Sur l'électricité des précipitations atmosphériques. — Schindelhauer (F.) [*Physik. Zeitschr.*, **14** (1913) 1292-1296]. — L'auteur cherche à réfuter M. Simpson, qui a pensé pouvoir mettre à profit les résultats d'observations faites à Postdam pour appuyer sa propre théorie (origine des charges électriques dans les phénomènes de pulvérisation et de frottement). Il pense que les interprétations de M. Simpson ne sont pas valables, surtout en ce qui concerne les signes des charges portées par la neige, et paraît incliner plutôt vers une théorie du genre de celle d'Elster et de Geitel (électrisation par influence). L. Bloch.

Sur la théorie de l'électrisation des précipités atmosphériques. — Elster (J.) et Geitel (H.) [*Physik. Zeitschr.*, **14** (1913) 1287-1293]. — A la place de l'ancienne théorie que les auteurs ont donnée en 1885 pour expliquer l'électrisation des précipités atmosphériques par des phénomènes d'influence, ils proposent une théorie légèrement modifiée, mais encore fondée sur les phénomènes d'influence. Ils admettent toujours que dans le champ électrique terrestre les gouttes d'eau qui tombent se chargent par influence, la charge positive étant située dans l'hémisphère inférieur, la charge négative dans l'hémisphère supérieur. Si alors une goutte d'eau ainsi polarisée rencontre un nuage, c'est-à-dire un ensemble de particules extrêmement petites, qu'on peut supposer être de très petites sphères d'eau ou de glace, de diamètre négligeable par rapport à celui d'une goutte de pluie, il arrivera que les particules se chargeront par contact et, loin de se fondre avec la goutte de pluie en une goutte unique, rebondiront et resteront en suspension dans le milieu. Le signe de la charge électrique qu'elles apporteront dans le milieu dépend naturellement de la région où l'on suppose que s'est fait le rebondissement. Dans leur ancienne théorie, Elster et Geitel avaient fait appel à des considérations d'hydrodynamique pour soutenir l'idée que chaque particule de brouillard doit glisser le long de la goutte d'eau et se séparer au voisinage de la partie supérieure par conséquent avec une charge négative. Etant donné ce qu'on sait aujourd'hui de la forme aplatie des gouttes de pluie durant leur chute, il paraît plus probable que les gouttes rencontrent les particules de brouillard par leur face inférieure et leur communiquent par suite une charge positive. Grâce à cette inversion de signe, on conçoit que les gouttes négatives, en tombant sur le sol, viennent accroître la charge négative de celui-ci, tandis que les brouillards devenus positifs tendent à augmenter le champ électrique de l'atmosphère. On a donc affaire à une véritable machine à influence, dans laquelle l'énergie est fournie par la gravitation, et où le champ terrestre, normal ou anormal, joue le rôle de champ inducteur. Cette théorie a, entre autres avantages, celui d'expliquer pourquoi les variations du gradient de potentie terrestre et les variations de la charge négative apportées par les précipitations atmosphériques sont toujours exactement de sens contraire. L. Bloch.

Quelques résultats de mesures simultanées de la radiation pénétrante présente dans l'atmosphère. — Benndorf, Dorno, Hess, Schweidler et Wulf [*Phys. Zeitsch.*, **14** (1913) 1141-1144]. — A la suite d'une entente entre différents observateurs, des mesures simultanées de la radiation pénétrante ont été faites tous les samedis d'heure en heure à Græz, Davos, Vienne, Innsbruck et Valkenburg. L'appareil employé était partout l'électroscope de Wulf. Les courbes obtenues dans les différentes stations ont été comparées entre elles et le résultat le plus net de cette comparaison a été l'absence de tout parallélisme. On peut donc dire que les variations du rayonnement γ ne sont pas dues à des causes cosmiques dont l'influence devrait être la même partout, mais à des causes purement locales. Il ne semble pas non plus que des variations d'altitude comme celles qui existent entre Davos et Vienne donnent lieu à des différences appréciables. Les variations de la moyenne diurne paraissent elles aussi dues à des causes locales. L. Bloch.

Origine du rayonnement pénétrant. — Viktor Hess (F.) [*Sitz. der Kais. Akad. der Wiss. Wien.* **122** (juin 1913)]. — Les particules de radium C présentes dans l'air suffisent-elles à expliquer le rayonnement pénétrant qui existe au-dessus de 1000 mètres, c'est-à-dire à une altitude où l'action des rayons γ venant de la surface de la terre est négligeable? C'est cette question que l'auteur a essayé de résoudre expérimentalement.

Soit Φ l'ionisation dans un appareil à rayons γ fermé, ρ la densité du radium C dans l'air, λ l'absorption des rayons γ dans l'air, on a $\Phi = \frac{4\pi\rho K}{\lambda}$. λ a été déterminé par Hess et Chadwick; il faut déterminer K par des mesures à l'air libre, c'est ce qu'a fait l'auteur pour les deux appareils de Wulf employés. Enfin, de la quantité Φ mesurée en ballon, il faut retrancher le rayonnement restant de l'appareil, ce que l'on fait en opérant dans l'eau.

A une altitude comprise entre 1000 et 2000 m, on trouve 2,5 à 2,6 ions par cm^3, ce qui correspond à 1580×10^{-18} Curies par cm^3 en Ra C ou 1910.10^{-18} Curies par cm^3 en émanation; à la surface de la terre, il n'y a que 85.10^{-18} Curies par cm^3. Donc le rayonnement pénétrant atmosphérique n'est pas dû uniquement aux substances radioactives terrestres. P. Job.

Mesures de la radiation pénétrante en ballon libre aux hautes altitudes. — Kolhorster (W.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1153-1156]. — Les anciennes expériences s'étendant jusqu'à 4500 m. d'altitude ont été confirmées et précisées au moyen d'un dispositif expérimental plus satisfaisant. Le fort accroissement du rayonnement pénétrant observé jusqu'à 6300 m. vient à l'appui de l'observation jusqu'ici isolée de Hess. Les résultats semblent favorables à l'hypothèse d'une origine extra terrestre de la radiation pénétrante dans la haute atmosphère. L. Bloch.

Relation entre les perturbations du gradient du potentiel atmosphérique et les perturbations à la réception en télégraphie sans fil, d'après des recherches faites à la surface du sol et en ballon libre.—Lutzel (G.) [*Phys. Zeitsch.*, **14** (1913) 1148-1151]. — 1. Les perturbations rapides du potentiel atmosphérique ont fréquemment le caractère oscillatoire à haute fréquence.

2. Ces oscillations locales de potentiel sont reçues en télégraphie sans fil comme des émissions parasites.

3. Les expériences faites en ballon libre ont donné un accroissement considérable des perturbations à la réception quand on pénètre dans les nuages. Toutefois, d'une manière générale, il y a diminution des perturbations quand on s'élève. L. Bloch.

L'extension des ondes électromagnétiques de la télégraphie sans fil à la surface du sol d'après des observations en ballon libre. — Lutzel (G.). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1115-1153]. — On a obtenu une intéressante confirmation de la théorie de Sommerfeld, d'après laquelle les ondes électro-magnétiques de la télégraphie sans fil sont des ondes superficielles diminuant rapidement d'intensité avec l'altitude. L'intensité des signaux émis par la station de Norddeich était beaucoup plus faible (moitié moindre) à l'altitude 6500 m. qu'à l'altitude 1500 m. La différence a été encore bien plus marquée lorsqu'on a utilisé les signaux de la tour Eiffel observés à Bitterfeld à 3500 m. et à 1050 m. d'altitude. Ici la distance numérique, telle que la définit Sommerfeld, était beaucoup plus notable que dans la premier cas et la courbure de la terre suffisait à diminuer les ondes dans l'espace pour ne laisser subsister que les ondes superficielles. L. Bloch.

Observation et théorie des colonnes lumineuses produites par réflexion. — Everting (E.) [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 1156-1157]. — Il s'agit du phénomène bien connu des images très allongées données par un objet lumineux se réfléchissant sur une surface inégale comme l'eau en mouvement, ou sur une surface diffusante. L'auteur a eu l'occasion d'observer un cas particulier de ce phénomène lors d'une ascension en ballon; l'image du soleil sur les nuages de glace ou *antisoleil* n'est pas circulaire, mais a la forme d'une ellipse allongée souvent munie de protubérances. L. Bloch.

Variation diurne du magnétisme terrestre. — Walker (George) [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1914) 379-392]. —L'auteur se propose d'abord, en suivant les voies indiquées par Schuster[1], de calculer les coefficients de Fourier, relatifs aux composantes géographiques de la force magnétique. Il se limite : 1° aux termes qui correspondent à 12 h et 24 h; 2° aux moyennes annuelles, sans tenir compte des variations relatives aux saisons. Les composantes peuvent être représentées par les deux formules équivalentes

$$a_1 \cos t + b_1 \sin t + a_2 \cos 2t + b_2 \sin 2t$$
$$c_1 \sin (t + \alpha_1) + c_2 \sin (2t + \alpha_1).$$

L'auteur a calculé et résumé en un tableau les valeurs des coefficients qui peuvent représenter les composantes moyennes annuelles, nord, ouest, verticale, des stations suivantes : Pavlovsk (1907); Eskdalemuir (1911); Wilhelmshaven (1910); Potsdam (1911 et 1910); De Bilt (1910); Pola (1911 et 1900 à 1909); Helwan (1909); Bombay (1904); Batavia (1908).

Schuster pensait qu'il était possible de représenter les variations du magnétisme par une fonction potentielle;

$$\Omega/a = A_1 \sin\theta \cos\theta \cos(t + \alpha_1) + A_2 \sin^2\theta \cos\theta \cos(2t + \alpha_2)$$

où t est le temps local. Cette formule ne cadre pas avec les données du tableau précédent.

L'auteur propose les formules suivantes, qui sont en meilleur accord avec les faits :

Pour le terme relatif à 24 h :

$$10^6.\Omega/a = (150 \sin\theta \cos\theta - 50 \sin\theta) \cos t + (-70 \sin\theta \cos\theta - 10 \sin\theta) \sin t + 65 \left(\sin^2\theta - \frac{2}{5}\right) \cos(t - \Phi) + 5 \sin^2\theta \cos(t + \Phi).$$

Pour le terme relatif à 12 h :

$$10^6 \Omega/a = [-60 \sin^2\theta \cos\theta + 40 \sin^3\theta \sin(\Phi - 30^\circ)] (\cos 2t + 25 \sin^2\theta \cos\theta \sin 2t)$$

où t désigne le temps local moyen, θ la colatitude et Φ la longitude de la station.

Suivent quelques considérations sur la signification physique de ces différents termes, dont l'origine doit être cherchée, comme le pensait Schuster, dans la conductibilité des régions supérieures de l'atmosphère.

A. Boutaric.

1. *Phil. Trans.*, **180** (1899) et **208** (1908).

Technique

Influence de la nature du cristal sur la forme du spectre dans le spectromètre à rayons X. — Bragg W. H. [*Pocr. Roy Soc.*, **89** (1914) 430-438]. Le spectromètre à rayons X a été décrit dans un mémoire antérieur[1]. L'auteur avait alors observé que les intensités relatives des différentes parties du spectre diffèrent notablement suivant le cristal que l'on utilise. Dans le présent mémoire, l'auteur décrit les expériences qu'il a effectuées pour déterminer l'origine de cet effet. Il établit qu'on peut l'attribuer aux discontinuités qui ont été observées depuis longtemps dans les relations entre le poids atomique de la substance d'un écran et son pouvoir absorbant pour des rayons X d'une nature déterminée.

L'auteur décrit d'abord la forme des spectres émis par des anticathodes de différentes substances. Chacun d'eux contient un certain nombre de groupes de rayons homogènes. C'est ainsi que les rayons homogènes du platine forment trois groupes principaux désignés par les lettres ABC. Dans

1. *Proc. Roy. Soc.* A, **88**-428, **89**-246 et 276.

l'osmium, on retrouve les trois groupes, mais légèrement décalés du côté des grandes longueurs d'onde. C'est d'ailleurs une règle qui semble assez générale que les longueurs d'onde caractéristiques augmentent quand le poids atomique diminue. Des graphiques reproduisent les spectres du platine, de l'osmium, de l'iridium, du palladium, du rhodium, du cuivre, du nickel.

On sait que la forme du spectre dépend, non seulement de la nature de l'anti-cathode et du cristal utilisé, mais encore de toutes les circonstances de production.

Le spectromètre, qui range les radiations suivant leur longueur d'onde, permet les mesures sur la relation entre les longueurs d'onde et les pouvoirs absorbants de divers écrans. L'auteur a étudié l'absorption exercée par des écrans : de zinc, de cuivre et de fer sur les rayons de l'osmium ; de zinc et de cuivre sur les rayons du platine. Il reproduit les diagrammes correspondant à ces divers cas. La conclusion la plus générale qui puisse être dégagée est qu'une faible variation dans le poids atomique (63 pour Cu, 65 pour Zn) suffit à produire une modification très notable de l'absorption.

Enfin, l'auteur étudie ce qui se produit lorsque les atomes du cristal utilisé dans le spectromètre sont relativement opaques pour certaines portions du spectre. La figure (*c*) représente le spectre des rayons du platine réfléchis par un cristal de blende (Zn S) ; si on le compare avec celui que fournit le sel gemme (*a*), on voit que le pic A est fortement accentué par rapport aux pics B et C. L'explication en est simple à partir des résultats obtenus sur l'absorption : les rayons qui constituent le pic A (à 27° avec NaCl, à 24° avec ZnS) pénètrent à l'intérieur du zinc avec une facilité relative ; les rayons qui sont compris entre 23° et 19° avec NaCl et entre 20 et 17° avec ZnS sont au contraire très facilement absorbés par le zinc, et il est naturel qu'une faible fraction seulement de leur énergie soit diffuse ou réfléchie.

Si l'on prend un cristal contenant un atome de poids légèrement supérieur à celui du zinc, on doit s'attendre, d'après ce qu'on sait de l'absorption, à trouver la ligne de séparation entre la transparence et l'absorption déplacée vers la gauche (faibles longueurs d'onde) ; c'est ce que permet de constater une figure (*b*) qui représente le spectre des rayons du platine donné par un cristal d'arséniate de sodium ϱ : les deux pics A et B sont fortement accentués, mais C est encore faible. Et, en effet, l'arsenic absorbe fortement tous les rayons situés à droite de 22° quand le spectre est donné par NaCl.

Il serait très important de connaître exactement la loi reliant le poids atomique à la quantité d'énergie diffusée. Certaines expériences faites par l'auteur semblent indiquer que cette relation est simple : l'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle au poids atomique de la substance utilisée. A. Boutaric.

Appareil de démonstration pour les expériences de Wilson sur les trajectoires des particules ionisantes. — H. Mache. [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 288]. — Un large tube de verre est fermé par une glace recouverte de gélatine sur sa face interne. On peut établir un champ électrique entre K_1 et K_2 de façon à éliminer les ions produits. La source rayonnante est placée en *d*. Le robinet *c* sert à introduire un peu d'eau dans l'appareil. Les compressions et détentes se font au moyen d'une poire fixée en *a*. Les lignes pointillées de la figure sont des toiles métalliques fines et noircies fixées sur un tube de support. Elles servent à empêcher les tourbillons d'air au moment de la détente et forment le fond noir contre lequel l'observateur regarde : par détente brusque, en éclairant latéralement avec une lampe à arc, on voit

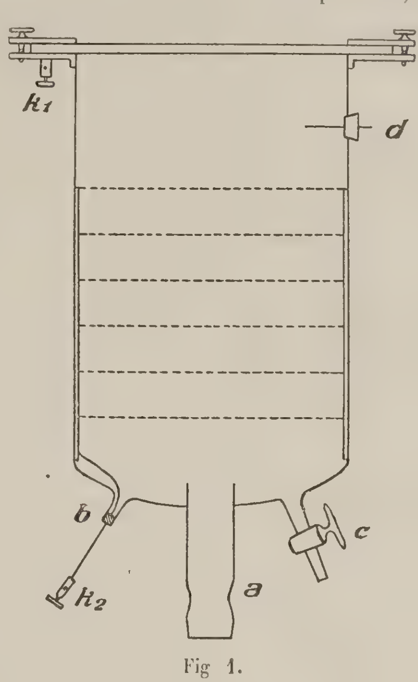


Fig 1.

très bien les trajectoires éclairées des rayons ionisants. L. Bloch.

Un électromètre unifilaire. — Th. Wulf [*Phys. Zeitchr.*, **15** (1914) 250]. — Description d'un électromètre à fil où le fil est tendu par une extrémité et où l'on gagne ainsi en sensibilité, en étendue de mesures et en stabilité. L. Bloch.

Sur l'emploi du fontactoscope pour la détermination de la teneur en émanation des eaux de source. — Hemmer (W.) et Vohsen (F.). [*Phys. Zeitschr.*, **14** (1913) 451-454]. — Lorsqu'on détermine la teneur en émanation par la méthode d'agitation, les produits solides de désintégration du radium sont brassés avec l'émanation, mais ils se détruisent en se déposant mécaniquement avec les gouttelettes qui les supportent.

Le principe du fontactoscope se prête à des mesures précises quand on emploie un type d'appareil fermé d'une façon étanche et si l'on ne procède aux lectures que 3 heures après l'agitation. Mais pratiquement, il suffit d'attendre 10 à 15 minutes et de calculer la teneur en émanation à l'aide du tableau donné par H. W. Schmidt et reproduit ici. La précision atteinte est alors de 3 à 4 p. 100.

Le procédé d'Engler et Sieveking donne des valeurs notablement trop élevées. L. Bloch.

Mesure quantitative de l'émanation du radium dans un condensateur à plateaux avec anneau de garde. — Flamm (L.) et Mache (H.). — [*Sitzber. d. Kais. Akad. Wiss. Wien.*, **122**, Mars 1913]. — Dans une communication précédente, les auteurs avaient fait la théorie d'une mesure quantitative de l'émanation du Ra dans un condensateur à plateaux avec anneau de garde, ils avaient exposé les expériences entreprises par eux à ce sujet.

Dans la note actuelle, ils s'occupent d'une nouvelle correction. Elle est nécessitée par ce fait que, au début, la densité des ions, et par suite leur recombinaison, est plus forte sur le trajet des particules α, que dans le reste de l'espace. Les données de Moulin permettent le calcul de

cette correction. Il faut attendre la construction d'un appareil mieux établi pour se rendre compte si, dans ces conditions, la théorie donne des résultats exactement conformes à l'expérience. P. Job.

Mesure de substances radioactives dans le condensateur plan à anneau de garde. — Flamm (L.) [*Physik. Zeitschr.* **14** (1913) 1122-1125]. — Calcul de quelques formules simples et comparaison avec l'expérience dans différents cas. L. Bloch.

Spectrohélioscope. — Pokrowsky (S). — [*Journ. Soc. Phys. Chim. Russe,* **43** (1911) 319]. — Le principe de cet appareil est le suivant : un faisceau de lumière blanche traverse une lame à faces parallèles sans décomposition, cette lame peut être considérée comme consistant en deux prismes d'une dispersion identique, on peut placer ces prismes à une distance quelconque, pourvu que la couche d'air entre eux ne cesse de présenter une lame plane parallèle. Il est nécessaire que les rayons traversent les prismes en subissant le minimum de déviation.

Si l'on observe le soleil, les rayons appartenant à une partie de spectre formé par un élément quelconque de la surface du soleil, sortiront du second prisme parallèlement à sa direction primitive et donneront dans une lunette placée derrière le deuxième prisme une image colorée de cet élément. L'auteur espère pouvoir avec cet appareil étudier la couronne solaire. E. Salles.

Pouvoir redresseur d'une cellule photoélectrique pour le courant alternatif. — Anderson (S.-H.). [*Phys. Rev.,* **1** (1913), 223]. — Kuntz et Rempf ayant signalé l'emploi possible de cellules photo-électriques comme détecteurs d'ondes électriques, l'auteur s'est proposé d'étudier le courant qui traverse une cellule quand on établit entre ses électrodes une différence de potentiel alternative.

Pour avoir la forme du courant qui traverse la cellule, on se sert d'un tube de Braun, muni de deux petits électro-aimants intercalés dans le circuit. Un dispositif d'enregistrement photographique des déplacements de la tache lumineuse sur l'écran fluorescent permet d'obtenir immédiatement la courbe caractéristique du courant.

Pour une différence de potentiel alternative efficace de 440 volts (60 périodes) le courant ne passe qu'au moment où l'on éclaire la cellule, mais continue ensuite à passer quand on enlève la source lumineuse. Les courbes obtenues montrent que le courant ne passe que dans un seul sens. Une expérience plus précise a permis de voir que le rapport des intensités des courants passant dans un sens ou dans l'autre est plus grand que 2000.

L'intensité du courant redressé dépend de la pression du gaz, de la distance des électrodes et de l'intensité de l'éclairement, mais la forme de ce courant n'en dépend pas.

L'auteur se propose d'étudier dans quelles conditions ces cellules peuvent présenter le maximum de sensibilité pour déceler les ondes électriques. E. Soury.

Anémomètre de Siemens et Halske. — Gerdien (H.) [*Physik. Zeitschr.,* **14** (1913) 1161-1164]. — Description d'un appareil basé sur les échanges de chaleur entre un système chauffé et le milieu gazeux de vitesse variable où il se meurt. Indications relatives à l'étalonnage et aux applications de l'appareil, particulièrement en aéronautique et en aviation. L. Bloch.

La résistance électrique des mélanges de xylol et d'alcool. — Campbell (N.). [*Phil, Mag.* **26** (1913) 1044-1053]. — Cette étude systématique est faite en vue de déterminer quelques précisions pour la construction de grandes résistances aussi bien définies que possible. Les conductibilités de divers mélanges sont étudiées par comparaison avec des résistances étalonnées dans un pont de Wheatstone. Les coefficients de température sont déterminés avec soin.

L'auteur arrive a la conclusion que le mélange le plus convenable est celui pour lequel le rapport du poids de l'alcool au poids total du mélange est 0,12 car la résistance d'un tel mélange ne change pas après préparation comme cela arrive dans beaucoup de cas. R. Girard.

Expériences de cours sur les gaz rares. — Gehlhoff (G.) [*Phys. Zeitschr.,* **14** (1913) 838-841]. — Divers dispositifs simples fondés sur l'emploi du charbon de noix de coco et de l'air liquide pour montrer l'absorption des gaz ordinaires, la préparation de l'hélium pur, la présence de l'argon et du néon dans l'air, et celle de l'hélium dans les minéraux radioactifs. L. Bloch.

Sur la solubilité des gaz dans le liquide. — Kofler (M.) [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss. in Wien,* **122**, juillet 1913]. — La solubilité d'un gaz dans un liquide dépend d'après l'auteur du volume libre laissé par les molécules liquides à la diffusion des molécules gazeuses. On conçoit alors qu'il doive y avoir une relation simple entre la compressibilité de différents liquides et leur pouvoir dissolvant à l'égard d'un même gaz. Bien que les expériences soient la plupart du temps trop peu précises pour qu'on puisse songer à une vérification exacte, on trouve en général que la compressibilité et le pouvoir dissolvant varient dans le même sens. Ce parallélisme existe encore s l'on fait intervenir les changements produits par élévation de température ou par variété de concentration. Il semble aussi que la solubilité d'un gaz soit en rapport avec sa température critique et qu'il se vérifie ici encore une loi des états correspondants, les grandes solubilités correspondant toujours à une faible valeur de la température réduite. L. Bloch.

Source intense de lumière ultra-violette pour la photo-électricité. — Hull (A. W.) et St John (A.) [*Phys. Review.,* **1** (1913) 329-330]. — Cette source est un tube à hydrogène sous faible pression. L'auteur a trouvé que :

1° à courant constant le diamètre du tube capillaire peut varier entre 3 et 13 mm et la pression du gaz entre 2 et 15 mm de mercure sans observer de différence dans l'effet photo-électrique.

2° la longueur du tube influe peu sur l'effet observé.

3° L'effet photo-électrique est proportionnel à l'intensité du courant passant dans le tube.

Un tube pouvait donner passage à un courant de 0,2 amp. (sous un voltage indiqué par l'auteur) et produisait ainsi un courant de $1,3 \times 10^{-6}$ ampère par cm² sur une électrode en platine placée dans un vide de $\frac{1}{1000}$ de mm. Une lampe à mercure parcourue par un courant de 3,2 ampères donnait sur la même électrode en effet 250 fois plus faible. A. Foch.

Le Gérant : Pierre Auger. 75 610. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Sur l'effet des colloïdes sur les produits radioactifs en solution

Par T. GODLEWSKI

[Laboratoire de Physique de l'Institut Technique de Lemberg].

Solutions aqueuses radioactives.

Dans un mémoire précédent « sur les solutions de produits radioactifs[1] », on a montré que les produits du dépôt actif du radium en solutions neutres, alcalines ou faiblement acides, sont dans un état qui jusqu'à un certain point est identique à l'état colloïdal. Cette conclusion était appuyée sur les résultats obtenus à l'aide d'expériences sur l'électrolyse de solutions aqueuses d'émanation du radium en présence de ses produits successifs. Les expériences décrites dans le mémoire établissent le fait que dans des solutions acidulées, ou en présence de cations polyvalents, les produits sont déposés presque exclusivement sur la cathode. D'autre part, dans les solutions alcalines ou en présence d'anions polyvalents c'est l'anode qui est activée la première par l'électrolyse.

Or précisément ce changement de signe de la charge électrique, sous l'influence de H, OH ou d'ions polyvalents constitue la propriété caractéristique[2] des suspensions colloïdales et cela suggère que nous sommes en présence d'un procédé de la nature de la cataphorèse et d'hydrosols colloïdaux. Quand on se souvient que les produits en question sont très peu solubles dans l'eau, on imagine facilement qu'un atome de radium A, provenant d'un atome d'émanation (dissoute dans l'eau) et apparaissant tout à coup dans un milieu qui ne dissout pas le radium A, constitue un noyau pour le centre de la phase distincte. D'après l'opinion de Zsigmondy[3], la méthode la plus satisfaisante pour la production des colloïdes est de provoquer des réactions desquelles il doit résulter la formation de substances qui, comme cristalloïdes, sont insolubles dans le milieu. Dans le cas des colloïdes usuels irréversibles, par exemple ceux des métaux, ce résultat peut être obtenu soit en produisant une réduction convenable dans le milieu liquide, soit par la pulvérisation du métal obtenue à l'aide de l'énergie électrique (méthode de Bredig ou de Svedberg). Dans le cas des produits radioactifs la réaction qui produit les centres de suspensions colloïdales est la transformation radioactive elle-même, qui crée de nouveaux atomes.

A peu près au même moment, mais par une méthode différente et indépendante, Paneth[1] parvenait à des conclusions analogues concernant l'état des produits radioactifs en solution. Il trouvait possible de séparer le polonium du plomb par l'emploi d'un procédé de dialyse. Dans ce procédé le plomb passait à travers du parchemin ou une membrane animale, tandis que le polonium restait. Ces résultats furent confirmés par des recherches ultérieures de Paneth[2] et de Hevesy[3]. Ces auteurs observèrent comme nous un changement de direction dans le déplacement de certains produits radioactifs (Th B et Po), suivant que la solution était acide ou alcaline. Ils déterminèrent en outre les coefficients de diffusion des produits et les trouvèrent être considérablement plus petits (surtout dans les solutions alcalines) qu'ils auraient pu être prévus d'après la valence des éléments. Ainsi l'ordre de grandeur des suspensions radioactives colloïdales est approximativement calculable; il a été trouvé que les suspensions ne consistent pas en plus de 2 à 8 atomes. En conséquence, les solutions de produits radioactifs forment une transition entre les solutions colloïdales ordinaires et les solutions ionisées.

S'il est alors admis que les centres des solutions colloïdales radioactives sont formés d'agrégats d'atomes, nous pouvons aisément expliquer une observation faite auparavant par l'auteur. Dans le mémoire déjà mentionné il était indiqué que par le procédé d'électrolyse de l'eau pure saturée par l'émanation du radium et ses produits successifs, les dépôts suivants sur les électrodes étaient obtenus : sur l'anode le Ra A et à peu près 1/3 de la quantité équivalente de Ra C; sur la cathode de Ra B et à peu près 1/3 de la quantité équivalente de Ra C. Dans l'eau pure le Ra A est déposé seulement sur l'anode, c'est-à-dire qu'il forme des hydrosols négatifs; le Ra B apparaît seulement sur la cathode formant seu-

1. T. Godlewski. *Le Radium*, **10** (1913), p. 250.
2. Cassuto. *Der kolloide Zustand der Materie*, p. 245.
3. Zsigmondy. *Kolloidchemie*, p. 2.

1. Paneth. *Wiener Sitzber*, **121**, 2193; **122**, 1079; *Kolloid Zeitschrift*. **13**, 1.
2. Paneth. *Zeitsch. f. Kolloide*, **13**, 297.
3. Hevesy. *Phys. Zeitsch.*, **14**, 1202.

lement des hydrosols positifs. La question se pose : que signifie le fait que le RaC est déposé dans la même solution en apparence indifféremment sur l'anode et la cathode? Doit-on supposer qu'il forme des hydrosols positifs ou négatifs?

En vue d'élucider cette question supposons que le RaC dans l'eau pure donne naissance à des hydrosols négatifs comme le RaA. Si le centre de la suspension du RaA consiste en un agrégat de plusieurs atomes, nous voyons facilement qu'aussitôt que l'un de ceux-ci est transformé en RaB, cet atome nouvellement formé est aussitôt chassé de l'agrégat, en raison de la réaction dynamique suivant l'émission d'une particule α. Les groupes de RaA, se déplaçant vers l'anode, contiendront seulement des atomes de RaA et ne porteront pas avec eux des atomes de RaB. Ces atomes, après l'agrégation nécessaire, produiront des hydrosols positifs et se déposeront à la cathode.

Cela ne se passe pas de même pour le RaC. Quand un atome de RaC est produit par un atome de RaB, la réaction est extrêmement faible, le RaB émettant seulement une particule β. Pour cette raison, si un des atomes dans l'agrégat de RaB qui forme le centre d'un hydrosol positif est transformé en RaC il ne s'échappera pas des atomes environnants de RaB qui demeurent et qui forment un hydrosol positif; il sera alors amené avec eux à la cathode. Nous avons alors un agrégat analogue à celui obtenu en mélangeant deux colloïdes de signes opposés quand l'un des deux est en excès considérable. Dans ce cas il n'y a aucune précipitation mais le colloïde qui est en plus petite quantité est électrisé en sens inverse en prenant la charge de colloïde en excès[1]. Une chose du même genre a lieu ici.

Nous devons aussi nous attendre à ce que ces atomes de RaC qui vont sur l'anode cherchent à échapper pendant la transformation de l'agrégat de RaB, ainsi que ceux qui appartiennent aux groupes dans lesquels la majorité des atomes de RaB a déjà subi la transformation. Les groupes dans lesquels tant d'atomes de RaC ont pris naissance que du fait de leur présence la charge des atomes de RaB est neutralisée doivent être précipités. Ils se fixent sans doute aux parois du vase; en tout cas ils ne sont pas charriés par le courant électrique. Les groupes contenant un excès (en ce qui concerne la charge) de RaB sur le RaC, iront à la cathode. Ainsi s'explique l'apparition de RaC sur la cathode, bien qu'il forme des hydrosols négatifs.

Les résultats des expériences suivantes sur le sujet de l'action des colloïdes sur les produits radioactifs en solution confirment abondamment la thèse qui a été exposée ici.

1. Zsigmondy. *Kolloïdchemie*, p. 58.

Action des colloïdes.

Après avoir établi que les produits radioactifs en solution sont dans l'état colloïdal, j'ai examiné l'effet de colloïdes étrangers sur ces produits. Ce sujet n'a pas beaucoup attiré l'attention jusqu'à présent. On peut seulement mentionner un mémoire publié par Miss Fellner[1] sur « l'absorption des substances radioactives par les colloïdes ». Miss Fellner examinait soigneusement l'absorption de certains produits radioactifs par la silice colloïdale. Elle trouva que beaucoup de produits subissent une absorption considérable par l'hydrosol en sorte qu'il est possible de les concentrer par ce moyen. On doit aussi signaler les recherches de Szilard[2] sur l'absorption de l'UrX et sur une nouvelle méthode de concentration de cette substance. Deux ans avant que mon travail et celui de Paneth fussent publiés, Szilard, en cherchant à reconnaître la nature des réactions des produits radioactifs, signala qu'elles pouvaient être considérées comme des actions entre des ions et des suspensions électrisées ou, plus généralement, entre des corps électrisés.

Partant de l'hypothèse que les produits radioactifs en solution dans l'eau forment des hydrosols colloïdaux nous devons nous attendre à ce que l'action des colloïdes étrangers sur eux suive les lois bien connues des actions mutuelles entre les colloïdes. Des colloïdes de signes opposés se précipitent mutuellement. Les recherches de Biltz[3] nous apprennent que cette précipitation mutuelle de colloïdes de signes opposés est restreinte un peu par certaines conditions tenant aux quantités respectives des deux colloïdes. Pour chaque couple de colloïdes on peut trouver un « optimum » correspondant à l'égalisation des charges électriques qui est accompagné d'une précipitation complète. Il existe alors une série de concentrations pour lesquelles la précipitation mutuelle a lieu, série[4] (par exemple dans le cas des pigments) qui est d'autant moins étendue que la diffusibilité du pigment est plus faible. Si le degré de concentration d'un colloïde est éloigné des limites qui lui correspondent, aucune précipitation ne se produit, mais à cause de l'absorption ordinaire et aussi électrique le colloïde qui est présent en faible quantité gagnera de l'autre une charge opposée en sorte que dans le champ électrique les deux colloïdes se déplaceront dans la même direction.

L'influence exercée par les colloïdes ordinaires sur les produits radioactifs en solution a été examinée par l'auteur d'abord par l'observation de l'effet de l'électrolyse. Des colloïdes variés en quantités différentes connues avec précision étaient ajoutés à l'eau saturée de l'émanation du radium coexistant avec ses produits successifs. La solution était alors électrolysée entre des

1. Miss Fellner. *Z. f. anorg. Chemie*, **73** (1911).
2. Szilard. *C. R.*, 1909 ; *Le Radium*, **7**, p. 366.
3. Biltz. *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, **37** (1904), p. 1095.
4. Zsigmondy. *Kolloidchemie*, 221.

électrodes de platine, en employant une différence de potentiel de 220 volts. Le dispositif expérimental employé dans cette partie de l'ouvrage était le même que celui qui est décrit dans le mémoire précédent signalé plus haut. L'activité α des électrodes était déterminée, quand l'électrolyse était complète, à l'aide d'un électromètre à quadrants ; les mesures étaient répétées de façon à identifier les produits déposés. L'activité est exprimée ci-dessous en unités arbitraires qui sont d'ailleurs toujours les mêmes dans le cours du mémoire. L'eau employée était obtenue par distillation d'eau distillée, un condenseur en quartz étant employé.

et leurs variations dans le temps sont rassemblées dans le tableau I et placées dans la figure 1. La courbe continue de la figure se rapporte à la cathode, la courbe pointillée à l'anode (V. Tableau I).

On doit noter que l'influence du sulfure d'arsenic sur le résultat de l'électrolyse est très marquée; le sens de la variation est celui qu'on pouvait prévoir d'après le signe du colloïde.

Quand l'hydrosol négatif est ajouté, la quantité de produits déposés à la cathode commence par décroître. La décroissance des ordonnées maxima des courbes continues correspond à une diminution de la quantité

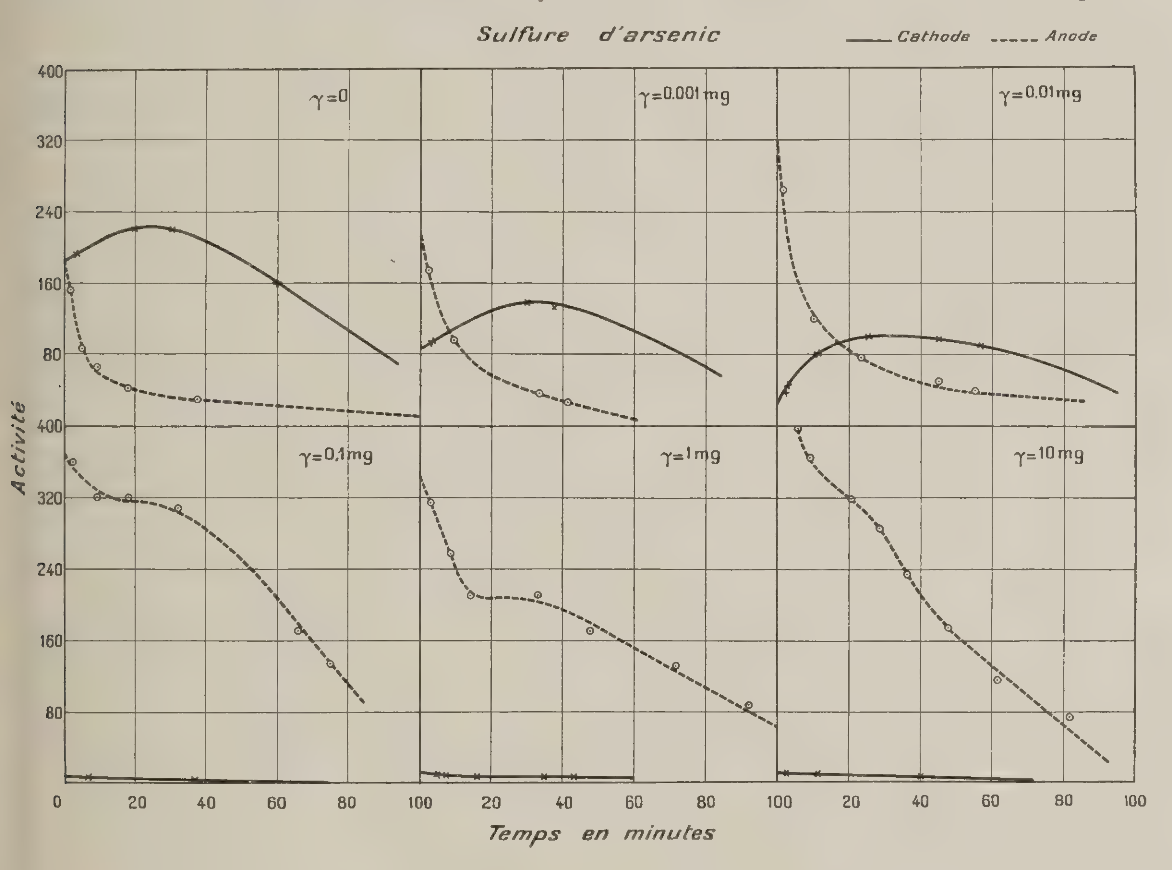


Fig. 1.

de RaB quand la concentration du sulfure d'arsenic augmente; la diminution des ordonnées initiales indique la décroissance de la quantité de RaC déposée à la cathode. La courbe continue de la figure 1 montre que, quand le sulfure d'arsenic est employé en faible concentration, la quantité de RaC déposée à la cathode décroît mais que la valeur relative du rapport RaB/RaC croît d'abord. Ce résultat semble confirmer notre hypothèse concernant l'apparition du Radium C à la cathode. S'il est vrai, en effet, que le RaC se déplace vers la cathode, charrié par les atomes de RaB qui restent dans l'agrégat colloïdal positif, cet agrégat doit avoir une charge positive plus faible que quand il contient seulement des atomes de RaB. Les hydrosols composés (contenant du RaB et du RaC) seront plus

Effets des colloïdes négatifs sur les produits radioactifs en solution.

Expériences avec le sulfure d'arsenic. — Du sulfure d'arsenic colloïdal était obtenu de la manière habituelle en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré gazeux à travers une solution diluée d'acide arsénieux. Après avoir chassé le reste d'hydrogène sulfuré et filtré, une solution était obtenue et pouvait être conservée pendant des semaines dans des flacons de verre d'Iéna. La solution était diluée convenablement, et 1 cm³ de concentration variable (γ) était ajouté à 16 cm³ d'eau saturée d'émanation. Les résultats des mesures d'activité de l'anode et de la cathode

Tableau I. — Sulfure d'arsenic.

Anode.		Cathode.	
Temps.	Activité.	Temps	Activité.
1)	$\gamma = 0.001$ mg.		
2	118	3	97
8	57	8.5	103
34	26	30	138
41	19	37	129
2)	$\gamma = 0.01$ mg.		
2	267	3	36
11	178	4	45
24	74	12	80
46	50	26	98
56	40	46.5	99
		57	92
3)	$\gamma = 0.1$ mg.		
2	364	4	3.6
9.5	322	10	4.2
18	360	18	3.8
32	308	36	4.2
66	168	66	4.0
75	132		
4)	$\gamma = 1$ mg.		
2	312	4	4.8
8	256	6	4.4
13.5	208	15	3
33	212	34	2.4
48	166	43	2.2
72	120		
93	85		
5)	$\gamma = 10$ mg.		
2	432	3	6.0
6	400	9	5.0
10	364	12	4.4
21	320	20	3.8
29	284	27	3.4
37	232	40	2.9
49	174	63	2.2
63	110		
82	76		
126	28		

aisément précipités et cette précipitation se produira pour une concentration plus faible du sulfure d'arsenic. A la cathode, par conséquent, avec une concentration $\gamma = 0{,}01$ mg par exemple, nous aurons du RaB presque pur.

C'est seulement avec les concentrations dix fois plus fortes ou plus encore que le changement de signe caractéristique et la migration du RaB vers l'anode se produisent. L'allure de la courbe pointillée (fig. 1) correspondant aux valeurs du temps de 15 à 35 minutes montre l'apparition du RaB à l'anode. A cette concentration aussi bien qu'à toutes les concentrations plus élevées, nous observons que les produits (RaA, RaB, RaC) sont tous déposés à l'anode. En concordance avec ce que demande la théorie des colloïdes, les produits sont absorbés par le colloïde de signe opposé qui est présent en grand excès.

Une inspection de la figure et de la table nous fait conclure qu'à toutes les concentrations pour lesquelles le RaB apparaît à l'anode l'activité de la cathode est extrêmement faible et tombe, en présence de concentrations plus grandes en sulfure d'arsenic, jusqu'en dessous de 1 pour 100.

Expériences avec le platine colloïdal. — Le platine colloïdal était préparé par la méthode de Bredig, c'est-à-dire par pulvérisation du platine dans un arc électrique. La solution initiale contenait 7,6 mmg de platine dans 100 cm³. Certaines quantités de cette solution étaient ajoutées à 16 cm³ d'eau saturée d'émanation; le liquide résultant était électrolysé pendant 90 sec. dans les mêmes conditions que plus haut. Les résultats de ces expériences sont indiqués dans la figure 2.

De la vue des courbes nous déduisons que l'in-

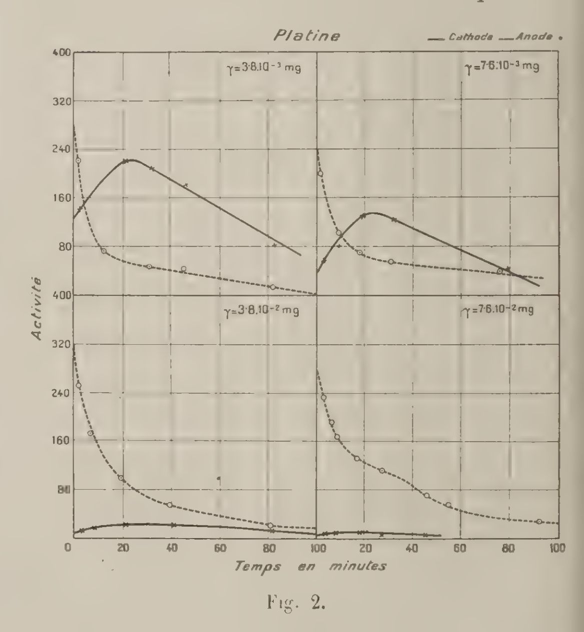


Fig. 2.

fluence du platine est la même que celle du sulfure d'arsenic. De petites quantités produisent une décroissance de l'activité de la cathode, et, comme plus haut, la quantité de RaC déposée à la cathode diminue d'abord. On voit aussi que les solutions positives, contenant du RaC avec le RaB, sont précipitées comme si elles avaient une charge plus faible.

En présence de concentrations plus grandes, le RaB disparaît de la cathode; à une concentration encore plus grande, quand l'activité de l'anode est

extrêmement faible, le Ra B apparaît à l'anode. Les hydrosols positifs se chargent négativement, tous les produits étant déposés à l'anode.

Des expériences analogues avec de l'or colloïdal, obtenu par la méthode de Bredig, ont conduit précisément aux mêmes résultats.

Nous devons donc conclure que l'addition d'un colloïde négatif en petite quantité fait diminuer la quantité des produits déposés à la cathode et ensuite les fait disparaître, ce qui revient à dire qu'elle produit la précipitation des colloïdes de signe opposé. En présence de quantités encore plus grandes de colloïdes négatifs, les produits positifs sont chargés négativement et sont alors déposés à l'anode. Nous avons alors un cas d'absorption par un colloïde employé en grand excès.

Influence de colloïdes positifs.

Le colloïde positif employé était une solution dialysée d'oxyde ferrique; c'était le produit commercial, contenant 6,62 gr. d'oxyde ferrique pour 100 cm³. Les expériences étaient conduites comme dans les cas précédents; leurs résultats sont indiqués dans le tableau 2 et sont placés sur la figure 3.

On voit que l'influence de l'oxyde ferrique colloïdal est tout à fait spéciale. Comme la théorie des colloïdes nous faisait prévoir, la quantité des produits (Ra A, Ra C) déposée sur l'anode commence par décroître, ce qui indique la précipitation d'hydrosols électrisés en sens inverse. Dans certaines expériences, une faible diminution de la quantité de Ra C déposée à la cathode était appréciable pour les faibles concentrations, pendant que le rapport Ra B/Ra C augmentait d'une faible quantité. La raison de ce fait peut sans doute être cherchée dans une plus grande absorption du Ra C par l'oxyde ferrique que par les atomes de Ra B restants.

Pour la concentration $\gamma = 6{,}62 \times 10^{-3}$ mg nous observons une chute considérable dans l'activité de l'anode; avec une concentration plus grande, l'activité de l'anode est extrêmement petite. D'un autre côté, depuis la concentration $\gamma = 6{,}62 \times 10^{-2}$ mg, l'apparition du Ra A et du Ra C sur la cathode est manifeste, en sorte que tous les produits sont déposés sur cette électrode. Dans ces concentrations, les produits qui forment généralement des hydrosols négatifs sont électrisés positivement et sont déposés à la cathode.

Une méthode concluante pour prouver l'absorption du Ra A est d'ajouter de l'oxyde ferrique en quantité considérable à l'eau fraîchement saturée d'émanation et de procéder à l'électrolyse aussi vite que possible. Le dépôt à la cathode dans ce cas fut trouvé consister entièrement en Ra A complètement pur.

On doit ajouter que les résultats donnés dans ces pages ont été trouvés dans chaque cas en prenant des

Tableau II. — Oxyde ferrique.

Anode.		Cathode.	
Temps.	Activité	Temps.	Activité.
1)	$\gamma = 6.62.10^{-4}$ mg.		
3	198	2	151
10	125	8	182
18	92	19	244
37	40	38	192
90	22	88	120
2)	$\gamma = 6.62.10^{-3}$ mg.		
2	28.4	3	92
5	19.8	7	136
14	13.0	12	164
66	4.4	34	212
		48	178
		64	133
3)	$\gamma = 6.62.10^{-2}$ mg.		
2	19.2	3	246
9	11.6	10	151
41	6.4	31	164
		43	151
		58	120
		74	88
4)	$\gamma = 6.62.10^{-1}$ mg.		
3	10	2	274
6	10	5	263
10	9.6	9	235
29	8	15	190
49	7.6	28	178
		41	151
		57	104
		131	20
5)	$\gamma = 6.62$ mg.		
3	5	2	290
12	3	4	185
51	2	10	166
		15	168
		34	151
		50	125

valeurs moyennes dans une grande série de mesures. Bien que l'allure des courbes correspondant aux concentrations variables fût la même dans les diverses expériences, les résultats numériques individuels étaient sujets à quelques faibles variations, surtout aux faibles concentrations. Il fut trouvé, par exemple, que de faibles modifications des circonstances des expériences, par exemple, un changement dans la rapidité de préparation du mélange, une variation dans l'apport du colloïde, et même la concentration à laquelle une quantité donnée de colloïde était ajoutée, tout cela

exerçait un effet considérable sur le résultat obtenu. Pour arriver à des courbes identiques, il était nécessaire de garder toutes les conditions externes des expériences identiquement semblables. Des faits analogues ont été observés en étudiant la précipitation des colloïdes usuels[1].

Laissant de côté ces détails, nous devons conclure en disant que l'oxyde ferrique et, plus généralement, les colloïdes positifs, ajoutés en quantité relativement faible, conduisent à la précipitation du Ra A et du Ra C qui sont parmi les colloïdes négatifs; à concentrations plus élevées, les colloïdes positifs les absor-

A 16 cm³ d'eau saturée d'émanation, quelques milligrammes de sulfure d'arsenic colloïdal, de platine ou d'or furent ajoutés; le dernier était obtenu ou par la méthode de Bredig ou par celle de Zsigmondy[1]; les colloïdes étaient alors précipités à l'aide d'une faible quantité de solution de sulfate d'aluminium. Le précipité, rassemblé sur un petit filtre, était examiné au point de vue de l'activité immédiatement après dessication.

Il fut possible par la même méthode de rassembler les produits radioactifs sur des colloïdes positifs, par exemple sur l'oxyde ferrique. Une plus grande

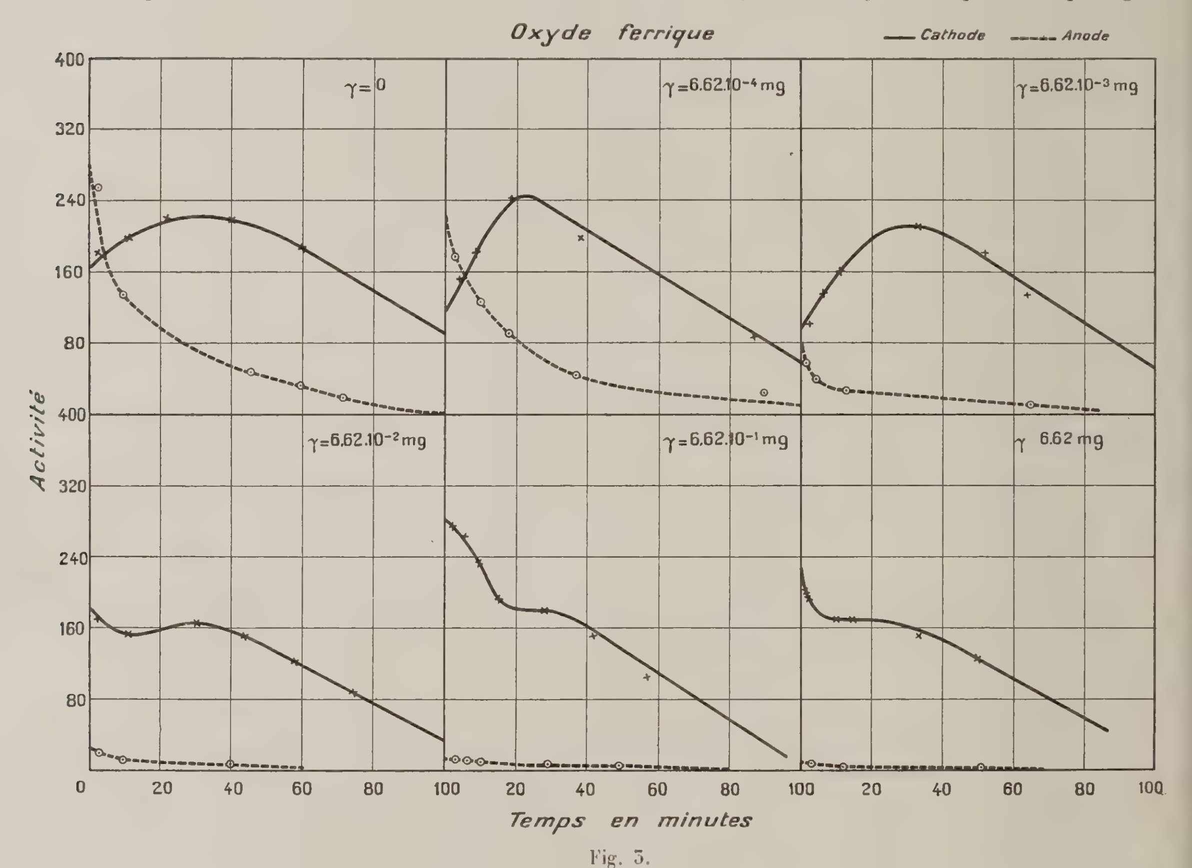


Fig. 3.

bent, en inversant leurs signes. Cette action est alors exactement opposée à celle des hydrosols négatifs, comme cela était prévu par la théorie.

Précipitation des produits radioactifs par les colloïdes.

Les expériences décrites montrent que des quantités relativement faibles de colloïdes sont capables d'absorber tous les produits contenus dans une solution. La question se pose maintenant de savoir jusqu'à quel point les composés formés des colloïdes et des produits radioactifs sont stables? En vue d'élucider ce point, les expériences suivantes furent faites.

1. W. Biltz, *loc. cit.*

quantité de ce colloïde était cependant nécessaire pour effectuer l'absorption; de plus, ce colloïde, à cause de son plus grand volume, est plus lent à filtrer, par suite des colloïdes comme l'or ou le platine sont préférables quand on désire concentrer des produits radioactifs.

Les recherches bien connues de Schönbein et Goppelsröder sur l'analyse capillaire furent étendues aux colloïdes par Fichter[2] et Sahlboom[3]. Ces auteurs prouvèrent que divers colloïdes ne montent pas à des hauteurs égales dans des feuilles de papier filtré; les colloïdes négatifs montent avec l'eau tandis que les

1. Zsigmondy. *Kolloidchemie*, 94.
2. Fichter. *Z. f. Kolloïde*, **7**, 1, *Verh. der Nat. For. Ges. Basel.*, **21**, 1.
3. Sahlboom. *Kolloidchemische Beihefte*, **2**, 79.

positifs sont précipités dans la partie immergée de la feuille ; d'une façon analogue les colloïdes positifs sont précipités quand on les filtre. Fichter et Sahlboom attribuent le phénomène observé à une électrisation négative des fibres du papier se produisant quand l'eau passe à travers ; celle-ci produit la neutralisation et la précipitation consécutives des colloïdes positifs.

La précipitation sur le filtre des produits radioactifs qui forment des hydrosols positifs montrent que dans ce cas nous avons affaire au même phénomène que celui observé par Fichter et Sahlboom dans le cas des colloïdes usuels. La concordance fut confirmée par des expériences ultérieures. Une petite quantité de sulfate d'aluminium en solution fut ajoutée à l'eau contenant de l'émanation : l'activité du filtre à travers lequel cette eau passait fut trouvée plus grande que dans le cas où l'eau pure avec l'émanation passait. La courbe de l'activité montre que dans ce cas tous les produits (RaA, RaB et RaC) restent sur le filtre.

Maintenant nous savons que, sous l'influence des ions d'aluminium, les hydrosols négatifs sont inversés quant à la charge et par électrolyse sont déposés à la cathode.

De la même manière nous obtiendrons une plus grande quantité de RaC et de RaA sur un filtre, par addition d'acide chlorhydrique à la solution ; celui-ci produit un changement de signe[1] des hydrosols négatifs. Les activités des filtres à travers lesquels des solutions acidulées d'émanation passaient changeaient de la même manière que les activités des cathodes quand les solutions étaient électrolysées. En présence d'acide de plus grande concentration le RaB n'apparaît plus sur le filtre mais seulement le RaA et le RaC. Dans le cas de très fortes concentrations en acide (solution normale ou plus concentrée) le filtre est pratiquement inactif. Cette circonstance est importante, car cela montre que le phénomène est dû essentiellement à la précipitation des produits radioactifs à l'état colloïdal et qu'il ne dépend pas d'un procédé d'absorption. Aux grandes concentrations, cependant, nous n'avons plus une solution colloïdale mais plutôt une solution ionisée dans laquelle il n'y a plus de précipitation.

A l'aide de ces colloïdes nous pouvons concentrer aisément une activité très grande sur de faibles quantités (quelques milligrammes) d'hydrosols précipités. Cette méthode se trouve être très convenable quand on désire concentrer des produits radioactifs non seulement dans le cas du radium, mais encore dans le cas de l'actinium, du mésothorium et de l'uranium. Les résultats de ces recherches montrant que dans ces cas nous avons affaire à des hydrosols colloïdaux seront publiés ailleurs en même temps que les résultats obtenus par la cataphorèse de ces produits. En même temps nous noterons que l'emploi des méthodes décrites est sujet à quelques restrictions pour maintenir l'état colloïdal des produits.

1. Godlewski, *loc. cit.*

Analyse capillaire des produits radioactifs.

En étudiant expérimentalement, comme il est dit plus haut, la relation entre l'activité d'un filtre et la quantité de colloïde ajouté, j'ai trouvé que le filtre manifestait une activité considérable même quand aucun colloïde étranger n'était ajouté. Quand de l'eau saturée d'émanation en présence de ses produits passe à travers un filtre, une grande partie des produits, mais pas tout, reste sur le filtre. Je cherchais à éliminer toutes les impuretés du filtre, et pour cette raison après de nombreux essais j'ai employé les filtres n° 590 (Schleicher et Schülle) ayant très peu de cendres (0,05 mmg), d'abord passés dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide fluorhydrique. Un filtre ainsi préparé montrait de nouveau une très forte activité.

Donnons-en l'exemple ici : 16 cm³ d'eau saturée d'émanation passaient à travers un filtre. Après un lavage soigneux du filtre et sa dessiccation par un brûleur Bunsen il était introduit aussitôt dans l'appareil de mesures de l'activité. Les résultats sont indiqués ci-dessous.

Tableau III.

Temps en minutes.	Activité.
2	254
6	278
10	318
15	355
28	387
40	325
103	174

On peut observer que l'activité rassemblée sur le filtre indique la présence de RaB et de RaC et la courbe correspondante de l'activité est identique à celle montrée par la cathode après l'électrolyse de l'eau pure contenant de l'émanation. Il est donc naturel de conclure que les dépôts sur le filtre proviennent d'hydrosols positifs.

Dans le dernier cas, les produits sont protégés de la précipitation sur le filtre par la dissolution dans un acide fort. Nous sommes capables cependant de maintenir les produits à l'état colloïdal sans leur permettre de rester sur le filtre. Cela se fera en transformant tous les produits radioactifs en colloïdes négatifs. Si à une solution une quantité suffisante (quelques milligrammes) d'un colloïde négatif on ajoute (par exemple d'or, de platine, de sulfure d'arsenic) les produits passent librement à travers le filtre qui ne marque aucune activité. L'addition de 1 cm³

de solution 1/10 normale de citrate de potasse réduit de même l'activité du filtre à moins de 10 pour 100; l'effet du citrate, comme c'est connu, est de changer le signe des hydrosols positifs, en les transformant en solutions négatives qui ne sont pas précipitées.

Des expériences furent faites en vue d'examiner si la précipitation des colloïdes qui forment des hydrosols positifs peut être montrée en observant l'ascension de l'eau saturée d'émanation dans le papier filtre. Dans la partie immergée du papier le Ra B et le Ra C sont trouvés dans le même rapport que sur les filtres. Quand les feuilles sont immergées longtemps, nous trouvons aussi le Ra B et le Ra C dans les parties situées au-dessus de la surface du liquide, mais tout à fait proches. Dans les niveaux plus élevés le Ra C pur était seul notable. L'explication de cela est simple. Des hydrosols négatifs seuls (Ra A et Ra C) peuvent monter dans le papier. Parmi celles-ci le Ra A peut voyager sur une courte distance seulement, parce que, à cause de sa courte période radioactive, il est aussitôt transformé en Ra B qui est précipité. Comme conséquence le Ra C est le seul qui soit capable de monter un peu plus haut.

Nous pouvons rassembler les produits radioactifs par filtration sur du coton de verre, comme sur du papier.

Les expériences décrites nous indiquent une nouvelle méthode simple de concentration des produits radioactifs. Pour cela les solutions contenant les produits n'ont besoin que d'être filtrées. Si comme il arrive fréquemment, il faut les rassembler sur la plus petite quantité possible de substance étrangère, nous n'avons qu'à brûler le filtre, ce qui le réduit à une quantité de cendres tout à fait négligeable. Comme le procédé est fondé sur une propriété appartenant à tous les colloïdes positifs en général, il s'en suit que le procédé est sans doute applicable aux produits du thorium et de l'uranium.

Quelques expériences faites avec des solutions de mésothorium et d'actinium ont montré, en effet, que par une filtration certains produits sont rassemblés sur le filtre. Ce procédé sera employé ultérieurement dans le cas des produits de l'uranium. Une filtration d'une solution aqueuse de nitrate d'uranium suffit à priver l'uranium d'une grande partie de ses activités β et α qui restent sur le filtre.

La méthode est commode non seulement parce qu'elle est très simple, mais aussi parce qu'elle permet de rassembler l'activité sur de très faibles quantités de substances. Elle est applicable, cependant, seulement dans les cas où les produits radioactifs se comportent en solution comme des hydrosols colloïdaux positifs, par exemple dans le cas du nitrate d'uranium la solution doit être très diluée (10 gr de sel d'uranium par litre au plus).

Les résultats concernant les expériences sur les produits radioactifs du thorium, de l'uranium et du thorium seront décrits complètement dans un mémoire suivant.

(Reçu le 6 Juin 1913.)

(Traduit de l'anglais par R. Girard).

Sur la luminescence

Par E. H. FARNAU

[Laboratoire de Chimie-physique, Cornell University.]

Introduction. — Le terme luminescence est généralement appliqué à cette propriété que possède un grand nombre de substances de devenir lumineuses sous l'influence de la lumière ou d'autres formes de radiation. Quand le phénomène a lieu sous l'influence de la lumière, il est accompagné d'une absorption de la lumière incidente de certaines longueurs d'onde, la luminescence étant une lumière de longueurs d'ondes différentes de celles de la lumière incidente. Diverses classifications ont été faites, d'après les conditions dans lesquelles le phénomène a lieu. Si la luminescence dure tant que la lumière excitatrice tombe sur la substance, on l'appelle fluorescence; si elle persiste après que la lumière excitatrice a cessé, elle est désignée par phosphorescence. Souvent après que la phosphorescence a diminué aux températures ordinaires jusqu'à devenir invisible, elle peut être régénérée pendant un moment en chauffant la substance — ce phénomène est connu sous la désignation de thermoluminescence. La production de lumière par l'écrasement de cristaux est appelée triboluminescence, par les rayons cathodiques cathodoluminescence, par solidification d'une substance fondue ou précipitation d'une solution crystallo-luminescence. Dans beaucoup de ces cas, la luminescence s'accompagne d'une élévation de température à peu près imperceptible; et pour cette raison elle a été appelée « lumière froide ». Beaucoup de réactions chimiques

ont lieu, souvent à basses températures, avec mise en jeu de lumière, c'est la chimiluminescence. Il y a des changements plus ou moins permanents dans les propriétés chimiques des substances rendues luminescentes — quelques-unes ne présentant que des changements transitoires, tandis que pour d'autres une décomposition chimique visible a lieu. Le but de ce travail est de déterminer quelle est la réaction chimique qui se produit et de relier les différentes espèces de luminescence dans une seule hypothèse confirmée expérimentalement.

Luminescence par les rayons cathodiques.

Wiedemann et Schmidt[1] furent les premiers à faire une étude systématique de cette espèce de luminescence. Ils observèrent que, dans beaucoup de cas au moins, une décomposition avait lieu, et admirent que la luminescence était due à la recombinaison de ces produits de décomposition pour former les sels primitifs. De plus, il fut établi que la couleur de la lumière émise dépendait uniquement du métal, comme le montre le cas des sels de cadmium et d'uranium.

Goldstein[2] observa que dans l'action des rayons cathodiques sur les halogènes alcalins le changement de couleur produit par les rayons n'était que temporaire, la chaleur et l'air humide ramenant les sels à leur état initial. Le changement de couleur était attribué simplement à un changement physique.

Wilkinson[3] mit en expérience l'hypothèse de Wiedemann et Schmidt en comparant la lumière émise pendant la réaction de produits de décomposition probable des sels avec la cathodoluminescence des sels eux-mêmes. Ce travail sera discuté dans le paragraphe « Luminescence par réaction chimique ».

Etant donnée l'incertitude résultant de la description de couleur par une autre personne ainsi que de variations possibles dans la qualité de la luminescence due à des impuretés dans les sels employés, les expériences de Wilkinson furent répétées. Quelques cas de désaccord ont été observés, comme on le voit sur le tableau I, mais ces altérations confirment simplement notre supposition.

Le dispositif employé pour la production de cathodoluminescence consistait en un tube cathodique de sept pouces de long, d'un pouce et demi de diamètre, en deux parties — l'une supérieure portant le disque cathodique et l'anneau anodique, et l'autre inférieure contenant le sel. Le vide était produit par une pompe à huile à double cylindre de Geryk faisant environ trente coups par minute, mue par un moteur à induction de 1/6 H. P. relié à la poulie de la pompe par un manchon de réduction intermédiaire. Une grosse bobine d'induction, marchant à un courant moyen de 5 ampères et sous un voltage moyen de 60 volts au primaire, et dont le secondaire donnait dans ces conditions une étincelle de quatre pouces, était employée pour faire marcher le tube cathodique. La pompe travaillait continuellement pendant l'excitation.

Tableau I.

Sel.	Fluorescence Wilkinson.	Fluorescence Farnau.	Couleur du résidu W	Couleur du résidu F.
NaCl..	Blanchâtre.	Blanc bleuâtre	Brun.	Brun.
NaBr..	Bleu blanc.	Bleuâtre.	Rose.	Brun.
NaI. .	Blanc.	Verdâtre.	Brun.	Brun
KCl. .	Blanc.	Blanc bleuâtre	Violet noir.	Violet noir.
KBr. .	Vert.	Bleu.	Bleu.	Bleu.
KI . .	Vert.	Vert.	Brun.	Brun.
Hg_2Cl_2	Orange.	Orange.	Noir.	Noir.
Hg_2Br_2	Orange.	Orange.	Brun.	Brun.
$HgCl_2$.	Verdâtre.	Verdâtre.	Brun	Brun.
$HgBr_2$.	Orange.	Verdâtre.	Brun.	Brun.
$CdCl_2$.	—	Vert bleu.	—	Brun.
$CdBr_2$.	Jaune blanc.	Vert bleu.	—	Brun.
CdI_2..	Blanc.	Jaune.	—	Brun.
$CdSO_4$.	Jaune.	Jaune.	Brun.	Brun.

Si la cathodoluminescence est causée par une réaction chimique, une élévation de température accroîtra la luminescence pour une décomposition équivalente parce que la vitesse de réaction s'accroîtra. Les expériences suivantes ont été instituées pour établir ce fait : un échantillon de sulfate de cadmium de Eimer et Amend, ne présentant qu'une légère luminescence[1], était chauffé au rouge faible dans du platine pour enlever l'humidité, puis, après pulvérisation, était chauffé dans le tube cathodique. Les résultats ne furent pas satisfaisants, le vide tombant d'une façon notable, réduisant ainsi la quantité de radiation effective. Ceci est sans doute dû soit à un léger dégagement des gaz absorbés et de l'humidité à la température plus élevée, soit à un accroissement de perméabilité du verre pour l'air. Pour parer à cette difficulté, on décida de refroidir le sel au lieu de le chauffer. Tout le tube sauf à peu près un demi-pouce du fond fut enveloppé de toile de coton. Le sel pur légèrement fluorescent fut remplacé par un échantillon commercial, fortement luminescent. De l'air liquide fut versé sur la toile jusqu'à ce que la luminescence eût atteint un maximum indiquant que le meilleur vide possible était obtenu. Le fond du tube fut alors immergé dans l'air liquide afin de refroidir le sel; la fluorescence disparut presque complètement. L'abaissement de température du sel avait diminué la luminescence en diminuant la vitesse de combinaison de ses produits de décomposition, conformément à la théorie.

1. *Wied. Ann.*, **54** (1895) 622; **56** (1895) 203; **64** (1898) 78.
2. *Wied. Ann.*, **54** (1894) 371.
3. Wilkinson. *Journ. Phys. Chem.*, **13** (1909) 720.

1. Wilkinson. *Journ. Phys. Chem.*, **13** (1909) 720.

La décoloration des sels dans tous les cas observés produit une chute marquée de la fluorescence. Ce fait a été particulièrement observé avec l'iodure de cadmium. Ce sel est décoloré rapidement sous l'influence des rayons cathodiques, probablement avec séparation de cadmium et d'iode, la lumière émise en même temps devenant extrêmement affaiblie. Si le tube est secoué, de façon à exposer des surfaces fraîches de cristaux, la fluorescence se produit momentanément, puis diminue rapidement.

La même différence dans l'intensité lumineuse est observée avec des cristaux blancs purs de bromure de cadmium et avec le même sel légèrement décoloré par fusion dans le platine. L'effet est sans doute dû en grande partie à la fois à la diminution du pouvoir réflecteur du sel et à l'absorption des rayons cathodiques (qui actuellement ne possèdent qu'un léger pouvoir pénétrant) par la substance décolorée au lieu de l'adsorption par le sel lui-même. Cette dernière explication a été suggérée par des expériences avec l'arc au fer dans lesquelles cette décroissance rapide de luminescence avec l'accroissement de la décoloration du sel n'est pas observée, la lumière ultraviolette pénétrant plus profondément que ne peuvent le faire les rayons cathodiques.

On a recherché l'effet de l'addition de traces d'autres sels sur la luminescence du sulfate de cadmium. Wilkinson[1] a trouvé que de petites quantités de sulfate de soude, de potassium, de lithium ou de zinc, incitaient le sel excité à être luminescent. Quelques résultats de Waggoner[2] varient un peu avec ces conclusions. Le tableau II est tiré de ce dernier travail. On notera que dans plusieurs cas des réactions synthétiques avec ou sans formation de précipité ont lieu et la substance résultante n'est pas homogène dans ce cas. Waggoner n'est pas explicite dans la description de sa méthode de préparation de ces échantillons et il serait difficile de conclure de ses résultats à quel composé chimique ou solution solide est due exactement la luminescence. Les expériences peuvent être contrôlées en comparant la luminescence de chacun des produits de synthèse avec celle du mélange.

Tableau II.

Sel de Na ajouté	Phosphorescence.	Sel de Na ajouté	Phosphorescence.
SO_4.	Jaune.	SiO_3, Br. . .	Bleu.
S_2O_3, OH, Co_3			
CrO_4, Cr_2O_7 .	Aucune.	Cl.	Vert.
NO_3, ClO_3. .	Jaune faible.	HPO_4, B_4O_7. .	
MnO_4, F . .	Jaune verdâtre	Na alun . . .	Vert faible.

1. *Journ. Phys. Chem.*, **13** (1909) 719.
2. *Phys. Rev.*, **31** (1910) 358.

Luminescence par les rayons canaux.

Sous l'influence des rayons canaux un certain nombre de sels sont luminescents, et la couleur de la lumière est dans certains cas notablement différente de celle de la cathodoluminescence. Le tableau III contenant les résultats de Arnold[1] et Schmidt[2] est donné plus bas. En s'appuyant sur l'hypothèse présente, il s'ensuit que les rayons canaux ou bien causent une différente espèce de décomposition du sel ou au moins permettent une autre sorte de recombinaison de ses produits de dissociation.

Il est intéressant à ce sujet de se reporter à une observation de Schmidt, que le chlorure de sodium soigneusement purifié, exposé aux rayons canaux est luminescent d'abord avec une couleur faiblement bleuâtre, mais qu'ensuite il y a fluorescence rouge brun ou rouge jaune. Ceci semblerait indiquer que la luminescence et par suite la réaction chimique caractéristique d'excitation cathodique a lieu momentanément, mais est suivie par le phénomène anodique ordinaire.

Arnold de plus observe que, sous l'influence des rayons canaux, le chlorure, nitrate, sulfate, bromure et iodure de sodium présentent tous la raie D; et J. J. Thomson[3] écrit : « Si une couche de chlorure de lithium est placée sur le plateau, quand elle est frappée par les *Kanalsthralen*, elle brille avec une belle lumière rouge et les lignes rouges du spectre du lithium sont très brillantes; si le sens de la décharge est renversé, de telle sorte que le chlorure de lithium est frappé par des rayons cathodiques, sa couleur passe du rouge brillant au bleu acier, donnant un faible spectre continu, mais aucune des raies du lithium. » Ailleurs, « Dans certains cas les *Kanalsthralen* excitent les

Tableau III. — *Luminescence par les rayons canaux.*

Substance.	Fluorescence Arnold.	Fluorescence Schmidt.
Verre	Jaune rougeâtre.	—
NaCl.	Jaune rougeâtre.	d'abord bleuâtre, puis jaune rougeâtre.
NaBr	Jaune rougeâtre.	Jaune rougeâtre.
NaI.	Jaune rougeâtre.	Jaune rougeâtre.
$NaNO_3$.	Jaune rougeâtre.	Jaune rougeâtre.
Na_2SO_4	Jaune rougeâtre.	Jaune rougeâtre.
Li sels.	Rouge.	—
K sel contenant Na	Jaune.	D'abord faiblement bleuâtre, puis jaune rougeâtre.
Sr sels.	Rose blanc.	—
Cd sels	Jaune.	Jaune.

1. *Wied. Ann.*, **61** (1897) 326.
2. *Drude's Ann.*, **9** (1902) 703.
3. *Conduction of Electricity through Gases*, 2e éd., (1906) 642.

raies métalliques plus fortement dans les composés métalliques que dans le métal lui-même ; ainsi si nous bombardons la surface de l'alliage liquide sodium-potassium dés *Kanalsthralen*, les taches d'oxyde flottant à la surface luisent d'une brillante couleur jaune et accusent fortement les raies D du sodium ; les parties propres de la surface sont au contraire à peine lumineuses, et je n'ai jamais pu voir les raies D dans cette portion de la surface. La différence peut être due en partie au sodium qui est beaucoup plus volatil que l'oxyde, de sorte qu'un atome de sodium frappé par les *Kanalsthralen* peut se volatiliser et quitter la surface, tandis qu'une molécule d'oxyde serait fixe ; la lumière serait ainsi beaucoup plus concentrée quand la surface frappée n'est pas volatile que quand elle est aisément vaporisée. »

Luminescence par la lumière ultraviolette.

Aucune étude systématique de la luminescence des sels par la lumière ultraviolette n'a été entreprise, les travailleurs précédents se limitant surtout à l'étude des minéraux et sulfures phosphorescents. Pour cette raison, on a fait des expériences en employant les mêmes sels que ceux contenus dans la liste de Wilkinson pour comparer la qualité de la lumière émise dans les deux cas.

Comme source de lumière ultraviolette, on constitua un arc au fer avec deux tiges d'acier, ayant chacune 1,25 × 0,88 × 0,25 pouces, fixées au moyen de vis et d'écrous à une feuille d'amiante posée verticalement sur une planche. La longueur de l'arc pouvait varier par rotations des extrémités des tiges. Un transformateur à huile relié à travers une résistance convenable à une source 110 alternatif, 60 périodes, et ayant six grandes bouteilles de Leyde de 1100 pouces carrés de surface totale de feuilles d'étain et 1/8 pouce d'épaisseur de verre, en parallèle avec le secondaire, fournissait un arc d'environ 3/4 pouce de longueur dans ces conditions. Le sel était placé dans un petit creuset à environ 1 demi-pouce au-dessous de l'arc. En raison de la lumière intense de l'arc, la fluorescence ne pouvait être observée, mais une forte phosphorescence en résultait dans tous les sels qui, suivant Wilkinson, présentent cette propriété sous l'excitation cathodique. Le tableau IV donne un résumé des résultats.

La coloration du résidu après environ quinze minutes d'exposition à la lumière de l'arc était remarquable dans le cas des sels halogènes du potassium, le chlorure de potassium après excitation présentant à la lumière du jour une couleur améthyste sombre, le bromure de potassium, un bleu aussi prononcé que celui du sulfate de cuivre ammoniacal, et l'iodure de potassium ressemblant aux sels de nickel. Ces couleurs sont dues sans doute au potassium libre, modifiées respectivement par l'halogène libre. Les couleurs disparaissaient à peu près en une minute et laissaient des sels purs blancs. Avec des sels halogènes humides il n'y avait pas de phosphorescence ; on a pensé que, dans ce cas, le potassium et le chlore comme produits de décomposition réagissaient en présence de l'eau pour donner de l'hydrogène et du chlorate de potassium, mais la quantité formée — s'il y a lieu — était si petite qu'elle ne pouvait pas être observée par l'examen du résidu concernant les cristaux anisotropiques de chlorate sous le microscope avec les Nicols croisés.

Tableau IV. — *Luminescence avec la lumière ultraviolette.*

Sel.	Phosphorescence.	Couleur du résidu.	Thermoluminescence.
Na Cl. . .	Blanc bleuâtre.	Brun.	Blanc bleuâtre.
Na Br. . .	Blanc bleuâtre.	Brun.	Blanc bleuâtre.
Na I . . .	Blanc bleuâtre.	Brun.	Blanc bleuâtre.
K Cl . . .	Violet bleu.	Violet sombre.	Blanc bleuâtre.
K Br . . .	Bleu intense.	Bleu.	Bleu.
K I. . . .	Vert.	Vert.	Vert.
Hg' Sel . .	pas.	Noir.	pas.
Hg'' Sel . .	pas.	Noir.	pas.
$Cd\,Cl_2$ . .	Bleu vert.	Brun.	Bleu vert.
$Cd\,Br_2$ . .	Bleu vert.	Brun.	Bleu vert.
$Cd\,I_2$ . . .	Jaune.	Brun.	Jaune.
$Cd\,So_4$ . .	Jaune.	Brun.	Jaune.

Luminescence par la chauffe après excitation.

Si le sel est exposé aux rayons cathodiques ou rayons canaux ou à la lumière ultraviolette, et que l'excitation est interrompue, la phosphorescence est d'abord brillante, puis graduellement diminue jusqu'à ce que la lumière ne devienne plus visible. Dans la plupart des cas, si on chauffe alors la substance, une luminescence intense a lieu pendant un moment, puis le sel ne peut être rendu luminescent que par une nouvelle excitation. Là où les produits de décomposition du sel sont colorés, la thermoluminescence est accompagnée d'un retour partiel ou complet à la couleur initiale du sel.

La thermoluminescence est le plus aisément expliquée par un accroissement de la vitesse de diffusion ou de la vitesse de réaction des produits de décomposition du sel, résultant de l'élévation de température.

Il est important de noter que la qualité de lumière émise dans tous les cas de thermoluminescence est la même que celle de cathodoluminescence ou de luminescence produite par la lumière ultraviolette. Même le résidu de chlorure de sodium excité par les rayons canaux émet une lumière bleue[1] quand on le chauffe L'importante portée de ces résultats sur la théorie

1. Schmidt. *Drude's Ann.*, 9 (1902) 708.

sera établie au paragraphe concernant la « Luminescence par réaction chimique ». Les données relatives à la thermoluminescence sont contenues dans le tableau IV.

Luminescence par trituration.

Le broyage et l'écrasement de beaucoup de substances cristallines produisent la luminescence. La lumière est dans la plupart des cas extrêmement faible, et la méthode suivante a été employée pour accroître cet effet. Chaque fois que cela était possible, les sels étaient fondus dans une coupelle en platine et coulés dans un moule en graphite en bâtons de 1 pouce de diamètre et 2 pouces de long. Ceux-ci étaient pressés contre une meule à carborundum tournant rapidement et on observait la luminescence juste au point de contact du sel et de la meule.

Le phénomène de triboluminescence est probablement dû à une séparation des constituants du sel quand on brise les cristaux, et la réunion de ces fragments de cristaux permet la recombinaison des produits de décomposition corrélative avec production de lumière.

Le tableau V contient les observations faites; on ne peut pas leur attribuer une grande valeur, étant donnée l'extrême faiblesse de la lumière.

Tableau V.

Sel.	Triboluminescence.
Na Cl	Blanc bleuâtre.
Na Br	Blanc bleuâtre.
Na I	Blanc bleuâtre.
K Cl	Blanc bleuâtre.
K Br	Bleuâtre.
K I	Blanc verdâtre.
$CdSO_4$	Jaune blanc.

Luminescence par réaction chimique (Chimiluminescence).

Pringsheim[1] a vérifié expérimentalement l'hypothèse qu'aucun gaz n'émet de lumière si ce n'est comme résultat d'une action chimique, et Armstrong[2] a attribué la luminosité et les spectres de lignes aux changements accompagnant la formation de molécules de leurs atomes, ou, d'une façon générale, admet qu'ils sont des conséquences de changements chimiques. Wiedemann et Schmidt[3] ont conclu que la cathodoluminescence était due à la réaction des produits de décomposition des sels et les

1. *Wied. Ann.*, **45** (1892) 429.
2. *Roy. Soc. Proc.*, **70** (1902) 99.
3. *Wied. Ann.*, **54** (1895) 622; **56** (1895) 203; **64** (1898) 78.

expériences de Wilkinson[1] confirment cette façon de voir.

La lumière émise pendant une transformation chimique varie en intensité avec la vitesse de la réaction, et dans certains cas sous différentes conditions peut permettre un changement complet de couleur. Miss Stevenson[2] a trouvé que le sulfate de quinine au moment de la déshydratation par l'acide sulfurique concentré émettait une forte couleur bleue, qui diminuait en intensité quand on employait de l'acide sulfurique de plus en plus dilué comme agent déshydratant. Si le sel est séché sur de l'acide sulfurique concentré, la lumière émise est si faible qu'une plaque photographique n'est pas impressionnée. Mais dans tous les cas où on pouvait observer la luminescence il n'y avait pas de changement dans la qualité de la lumière.

Nichols et Merritt[3] ont observé qu'avec différentes longueurs d'onde de lumière excitative il n'y avait pas de changement dans la longueur d'onde des bandes maxima de fluorescence.

Trantz[4] a recherché la luminescence d'un certain nombre de réactions chimiques et a formulé les lois suivantes : l'intensité de la luminescence est à peu près proportionnelle à la vitesse de réaction, augmentant considérablement avec la température ; la couleur ne dépend que du système réagissant, et est indépendante de la vitesse de la réaction ou de la température.

D'un autre côté, les résultats de Wilkinson[5] sembleraient indiquer qu'une variation de couleur de la chimiluminescence de quelques réactions est possible. Ces anomalies apparentes recevront chacune leur explication lorsque des cas individuels seront mentionnés dans les paragraphes suivants.

Combinaison chimique. — Dans ces cas où la réaction chimique a lieu avec une vitesse considérable à la température ordinaire, la luminescence qui accompagne la transformation chimique peut être observée sans beaucoup de difficulté. Ainsi, Wilkinson forçait certaines réactions à se produire lentement puis rapidement et observait dans quelques cas des différences marquées dans la couleur de la lumière émise. Ses résultats sont mentionnés dans le tableau VI.

Flamme de Bunsen. — On admet ordinairement que les sels de métaux alcalins ne donnent dans la flamme de Bunsen qu'un spectre pour chaque métal, mais Lenard[6] a trouvé que, suivant la position de la perle relativement aux zones d'oxydation ou de réduc-

1. *Journ., Phys. Chem.*, **13** (1909) 691.
2. *Ibid.*, **15** (1911) 854.
3. *Phys. Rev.*, **19** (1904) 18.
4. *Zeitschr. Phys., Chem.*, **53** (1905) 1; *Zeitschr. Electroch.*, **14** (1908) 455.
5. *Loc. cit.*
6. *Drude's Ann.*, **11** (1903) 636; **17** (1905) 197.

Tableau VI.

Réaction (lente, sauf pour celles marquées).	Chimiluminescence.
$Na + Cl_2$	Bleu.
$Na + Br_2$	Bleu blanc.
$Na + I_2$	Blanc.
Formation rapide des composés de Na.	Jaune.
$K + Cl_2$	Bleu.
$K + Br_2$	Bleu.
$K + I_2$	Vert blanc.
Formation rapide des composés de K.	Violet.
$Hg + Cl_2 \rightarrow HgCl_2$	Jaune verdâtre.
$Hg + Br_2 \rightarrow Hg_2Br_2$	Jaune orange.
$Hg + I_2 \rightarrow Hg_2I_2$	Orange tirant sur rouge.
$Pbo + So_3 \rightarrow PbSo_4$	Bleu.
$Cdo + So_3$	Jaune.
$Pb + (NH_4)_2S_2o_8 \rightarrow PbSo_4$	Blanc bleuâtre.

tion pour le sodium, potassium et sels de lithium, deux flammes pour chaque métal peuvent être obtenues. On peut voir de ses résultats (Tableau VII) que les flammes dans la zone oxydante sont les flammes ordinaires donnant les spectres de lignes, tandis que les flammes obtenues juste à la jonction des zones ont plus ou moins des spectres continus et correspondant grossièrement à leur cathodoluminescence. Quand on considère que ces flammes sont observées à travers la flamme bleuâtre du bec Bunsen, et que les couleurs sont de plus modifiées par les flammes ordinaires des sels dans la zone d'oxydation de la flamme du Bunsen, on ne doit pas être surpris que l'accord ne soit pas meilleur.

Tableau VII. — *Luminescence dans la flamme en Bunsen.*

Sel.	Couleur dans la flamme oxydante.	Couleur à la limite.
KNo_3	Violet.	Jaune verdâtre.
KBr	Violet.	Jaune verdâtre.
KOH	Violet.	Jaune verdâtre.
KF	Violet.	Jaune verdâtre.
$NaCl$	Jaune.	Jaune verdâtre brillant.
NaF	Jaune.	Jaune verdâtre brillant.
$NaBr$	Jaune.	Jaune verdâtre brillant.
RbI	Violet.	Vert.
RbF	Violet.	Vert.
Rb_2So_4	Violet.	Vert.
$LiCl$	Rouge.	Bleu.
$LiBr$	Rouge.	Bleu.
LiI	Rouge.	Bleu.
Li_2O	Rouge.	Bleu.
Li_2Co_3	Rouge.	Bleu.
Li_2So_4	Rouge.	Bleu.

De plus, Lenard[1] a indiqué les couleurs des perles de sels fondus. Ces résultats sont en meilleur accord avec la théorie, puisque les perles peuvent être retirées de la flamme une fois la qualité de la luminescence déterminée. Les données sont contenues dans le tableau VIII

1. *Loc. cit.*

Tableau VIII. — *Luminescence des sels fondus.*

Sel.	Couleur de la perle fondue.
Na	Bleu ciel.
K.	Vert intense.
Li	Bleu.
Cs, Rb.	Jaune vert.

Précipitation. — Bandrowski[1] a examiné un certain nombre de cas de cristalloluminescence produite par précipitation, et a indiqué la nécessité de conduire la précipitation rapidement afin qu'il puisse être émis une lumière suffisamment intense pour être visible. Ses expériences ont été répétées, de peur qu'une impureté présente, par hasard dans les sels, modifiât les résultats ou que nos appréciations de la même couleur fussent différentes. Le tableau IX contient nos résultats, ceux de Bandrowski étant placés dans la colonne intitulée B.

Ces expériences permettent de décider la nature de la réaction chimique de la combustion lente du sodium et de plusieurs sortes de luminescence de ses sels, et la réaction chimique de la combustion rapide du sodium et l'anodoluminescence de ses sels.

Une transformation sodium-ion — sel non dissocié, est la réaction causant la luminescence bleuâtre, comme l'exprime la formule

$$Na^{+} \rightarrow NaCl$$

et, — à défaut de plus ample connaissance — nous pouvons poser la réaction Na sans charge — sodium-ion, comme la cause de la lumière jaune constituant ordinairement le spectre de flamme du sodium, conformément à la formule

$$Na \rightarrow Na^{+}$$

Grâce à cette hypothèse, l'observation de Schmidt, que le chlorure de sodium sous l'influence des rayons anodiques donne d'abord une lumière bleuâtre puis une lumière jaune, est expliquée, la réaction étant d'abord plus faible, puis plus violente.

Les observations de Lénard[2] sur les différents spectres du sodium, et de Wood et Galt[3] sur la fluorescence de la vapeur du sodium indiqueraient, pourtant, que ce n'est pas la seule hypothèse et qu'en outre plusieurs autres réactions peuvent être proposées pour expliquer les différentes espèces de lumière émise. Par suite de notre ignorance présente sur ces points, une explication quelconque serait prématurée.

D'ailleurs le même raisonnement s'applique aux réactions ayant lieu sur la luminescence des autres métaux alcalins, lithium et potassium.

1. *Zeitschr. phys. Chem.*, **15** (1894) 323.
2. *Drude's Ann.*, **11** (1903) 636.
3. *Astroph. Journ.*, **33** (1911) 72.

Tableau IX. — *Cristalloluminescence.*

Sel.	Alcool comme précipitant.		H Cl comme précipitant.	
	B.	Farnau.	B.	Farnau.
Na Cl .	Bleuâtre.	Bl. bleuâtre.	Vert bleuâtre.	Bl. bleuâtre.
Na Br .	—	Bl. bleuâtre.	—	—
Na I. .	—	Bl. bleuâtre.	—	—
K Cl. .	Vert.	Bl. bleuâtre.	Vert.	Bl. bleuâtre.
K Br .	(faible).	Bleuât. (faib.)	—	—
K I. .	—	Verdât. (faib.)	—	—

Électrolyse. — Schluederberg[1] a indiqué qu'au passage d'un courant alternatif dans de l'acide sulfurique dilué, en utilisant des électrodes de plomb, une luminescence blanc verdâtre se produit aux électrodes, et Wilkinson[2] a fait un certain nombre d'expériences en utilisant des électrodes et des solutions variées. Les résultats sont contenus dans le tableau X.

Tableau X. — *Luminescence avec électrolyse.*

Électrodes et Ions.	Luminescence.
$Cd + Br'$.	—
$Cd + I'$	Jaune intense.
$Cd + SO_4''$.	Jaune.
$Cd + Cl'$.	—
$Zn + SO_4''$.	Blanc verdâtre.
$Pb + Cl'$.	Faible.
$Pb + Br'$	Blanc bleuâtre.
$Pb + I'$	Jaune.
$Pb + SO_4''$.	Blanc verdâtre.
$Hg + Cl'$.	Jaune orange.
$Hg + Br'$	Orange brillant.
$Hg + I'$	Orange.
$Hg + SO_4''$.	Blanc verdâtre.

La contradiction dans les couleurs de luminescence par électrolyse ou cathodo-excitation d'une part, et de réaction chimique de l'oxyde de plomb et de l'anhydride sulfurique d'autre part, s'explique en admettant la réaction plomb neutre — plomb-ion, ou plomb-ion — sulfate de plomb non dissocié, pour la première, et la réaction oxyde de plomb plus anhydride sulfurique conduisant au sulfate de plomb pour la seconde, suivant les deux formules :

$$Pb \rightarrow Pb^{++} ; \; Pb^{++} \rightarrow PbSO^4$$
$$PbO + SO_3 \rightarrow PbSO_4$$

La couleur du résidu après excitation. — La couleur des sels exposés est dans tous les cas cités facilement expliquée au moyen de leurs produits de décomposition. Mais quelques observations de Tafel[3] suggèrent d'autres facteurs. L'oxyde de zinc, après une longue exposition aux rayons canaux, fonce en couleur sans perte appréciable de poids. Ce fait était déjà imputé au bombardement par les particules α, et cette façon de voir fut expérimentée en soumettant de l'oxyde de zinc dans une presse à vis à une pression de 50 000 atmosphères, et en broyant l'oxyde dans un mortier, ce qui fournissait des pressions locales extrêmement élevées; dans chacun de ces cas, se produisait le noircissement à l'oxyde de zinc. Une pression de 500 atmosphères dans une presse hydraulique ne donnait lieu a aucun changement de couleur.

D'autre part, tandis que l'oxyde incolore présentait une forte anodoluminescence verte, aucune des variétés décolorées n'était active, pas plus que ne l'était l'oxyde préparé par précipitation du sulfate de zinc avec du carbonate de soude, lavage et calcination à la température du bec Bunsen. Tafel écrit :

« On doit distinguer au moins trois formes d'oxyde de zinc, l'une jaune brun et deux blanches. L'espèce colorée et l'une des blanches ont perdu la faculté de devenir fluorescentes sous l'action des rayons canaux. » Comme classification c'est admirable; mais malheureusement on ne donne pas d'explication, d'abord pour le changement de couleur de l'oxyde comprimé, à moins que l'agitation dans la masse de modifications allotropiques mal définies constitue une explication; et, en second lieu, pour la perte de la faculté d'être fluorescente sous l'influence d'une excitation anodique.

Il est vrai que, dans le dernier exemple, l'explication de Schmidt[1], que l'oxyde de zinc présente de l'anodoluminescence seulement quand il y a des impuretés, est rejetée par Tafel, pour la raison que l'oxyde de zinc préparé par précipitation avec le carbonate de soude, qui contient sûrement du sel de sodium absorbé, ne présente pas de fluorescence. Ceci semblerait être un pas en arrière, parce qu'il est bien connu que tandis que des traces de quelques impuretés augmentent la luminescence de beaucoup de sels de grandes quantités, ou bien ne produisent aucun effet en plus, ou causent une diminution jusqu'à ce que la luminescence ait totalement disparu. Sans doute la préparation de l'oxyde de zinc par précipitation avec le carbonate de soude appartient à cette dernière classe en ce qu'il contient trop d'impuretés, et si le zinc avait été précipité par le carbonate d'ammoniaque à la place, on aurait obtenu un produit beaucoup plus pur qui aurait présenté de l'anodoluminescence.

On peut donner une explication très simple et très directe du changement de couleur de l'oxyde sous l'influence de la pression. L'oxyde de zinc amorphe, c'est-à-dire le liquide surfroidi, quand il est en masse, peut être considéré comme jaunâtre, mais dans un état de fine division, comme par exemple, lorsqu'il

1. *Journ. Phys. Chem.*, **12** (1908) 623.
2. *Loc. cit.*
3. *Drude's Ann.*, **11** (1903) 613.

1. *Zeitschr. phys. Chem.*, **44** (1903) 499.

est obtenu par combustion du zinc ou par calcination de l'un de ses sels, il est incolore. On observe le même fait en pulvérisant du sulfate de cuivre ou du bichromate de potassium ou du sel gemme, chacun de ces sels devenant d'une couleur plus légère à mesure que le degré de finesse augmente, jusqu'à ce que finalement les substances deviennent pratiquement d'un blanc pur. L'explication par l'optique est évidente.

D'un autre côté, le broyage peut produire un résultat tout à fait différent; si, d'une part, de l'arsenic ou de l'antimoine est frotté dans un mortier, les cristaux sont brisés et on obtient un état de plus grande division; mais si de la poudre de plomb ou d'or est traitée d'une façon analogue, les particules ne deviennent pas plus fines, mais sont simplement étendues, c'est-à-dire polies, et là où elles se recouvrent, elles se soudent, donnant dans chaque cas le lustre métallique caractéristique. D'une façon analogue, l'oxyde de zinc présentera cet effet de polissage, sauf là où la substance, étant transparente, donnera la couleur de sa lumière transmise. Le phénomène n'est pas limité à l'oxyde de zinc, mais est observé également bien avec beaucoup de substances amorphes, l'oxyde de bismuth, l'oxyde stannique, le sulfure de zinc. Waentig[1] l'observa dans le cas des sulfures phosphorescents alcalino-terreux.

La décroissance de la fluorescence de substances décolorées est d'une observation commune. Elle est probablement due à l'absorption de la radiation active par l'impureté décolorante. Si, dans le cas de l'oxyde de zinc, la décoloration sous l'excitation anodique est uniquement due à un effet de simple pression, et si aucune décomposition n'a lieu, on peut l'expliquer par une diminution de la surface totale de la substance, puisque l'effet de l'excitation anodique et cathodique est seulement superficiel.

Afin de reproduire dans le cas de l'oxyde de zinc l'effet de broyage et de pulvérisation, la fragilité de l'oxyde était accrue en versant dessus de l'air liquide dans un mortier de porcelaine. S'il est pulvérisé dans l'air liquide, on n'observe pas de décoloration. D'autre part, si l'oxyde décoloré par la pulvérisation à la température ordinaire était pulvérisé dans l'air liquide, il restait incolore.

Ces observations jettent une lumière sur une autre série de phénomènes, le changement de couleur des oxydes quand ils sont chauds et froids. L'oxyde de zinc chauffé dans un matras dans la flamme du Bunsen devient jaune, mais revient à sa couleur originale quand il est froid. L'oxyde de bismuth et l'oxyde stannique, traités semblablement, deviennent plus sombres quand ils sont chauds, et plus clairs quand ils sont ramenés à la température du laboratoire, mais ne redeviennent pas blancs. Le refroidissement des oxydes chauffés produit la désintégration des particules unies, et dans leur état initial de fine division, les masses présentent plus ou moins leur couleur initiale. Cette désintégration n'est pas complète dans le cas des oxydes de bismuth et d'étain.

On a fait une expérience en chauffant la surface d'oxyde de zinc contenu dans un creuset avec la pointe d'une flamme oxhydrique. Il se produisait une volatilisation de la matière, mais par refroidissement, tandis que la masse de la matière revenait à sa couleur initiale, la partie qui avait été fondue par contact immédiat avec la flamme restait jaune au refroidissement. Elle était encore jaune après plusieurs mois.

Suivant Waentig, l'activité des sulfures phosphorescents est accrue par le refroidissement rapide après la calcination et est diminuée par le broyage des substances dans un mortier. Tout ceci est d'accord avec la présente explication.

Tous ces résultats peuvent paraître sans rapport avec le sujet. Les expériences ont été instituées uniquement pour expliquer les effets de décoloration par la pression, et n'ont pas le but de relier de tels changements de couleur avec ceux produits par une anodo-excitation.

Photographie en couleur de la luminescence. — Manifestement, la recherche spectrographique des différentes espèces de luminescence est le critérium de la correction de l'hypothèse imputant une origine commune à la luminescence. Mais le manque de temps et le matériel nécessaire ont empêché d'appliquer cette méthode. Comme substitution à cette méthode plus précise, on a essayé la photographie des couleurs. Des plaques de Dufay ont été employées à cause de leur sensibilité reconnue, de leur facilité de manipulation, et de la facilité de la correction de la couleur. Le dispositif pour la production de la cathodoluminescence était celui déjà décrit. La plaque était soustraite aux rayons X en recouvrant avec une feuille de plomb tout le tube cathodique excepté une étroite fenêtre juste au-dessus de la substance soumise à l'excitation, la lumière visible étant réfléchie par un miroir et concentrée par une lentille sur la plaque placée à l'abri d'une exposition aux rayons X.

Dans quelques expériences préliminaires, on a obtenu des résultats satisfaisants avec des minéraux très luminescents, la willemite (jaune vert) et la fluorite (bleu foncé), et leur sulfure rouge fluorescent[1].

Résumé.

1° La luminescence est due à une réaction chimique.

1. Cette partie du travail a été faite en collaboration avec M. G. M. Lohr, et a été publiée dans une communication originale au 8e Congrès International de Chimie appliquée, 20-137. Dans une note ultérieure, prête maintenant pour la publication (communication privée), M. Lohr a montré l'utilité de la méthode en reproduisant toute la cathodoluminescence, sauf les phénomènes trop faibles.

2° L'accroissement de la vitesse de réaction par l'accroissement de température ou par addition d'un agent catalytique accroît la luminescence.

3° La qualité de la luminescence n'est que légèrement altérée par le changement de température.

4° La qualité de la luminescence n'est que légèrement altérée par la nature de l'agent catalytique.

5° La qualité de la luminescence n'est généralement que peu altérée par l'anion, dépendant presque entièrement de la nature du cation; dans quelques cas on a noté un effet spécifique de l'anion.

6° La qualité de la luminescence est indépendante de la méthode de production, c-à-d., flamme de Bec Bunsen, électrolyse, précipitation, trituration, rayons cathodiques, rayons canaux, lumière ultraviolette, réaction chimique ou thermoluminescence; cependant dans certains cas elle peut être changée en une autre espèce de lumière entièrement différente par des modes particuliers d'excitation, par exemple par réaction chimique rapide ou par les rayons canaux.

7° La réaction chimique produisant une luminescence déterminée peut en certains cas être formulée, par exemple quelquefois entre deux substances moléculaires, dans d'autres par le passage de substances non dissociées en ions ou vice-versa.

8° La photographie des couleurs offre un procédé en quelque sorte plus exact de détermination de la qualité de luminescence.

9° Comme point moins important, l'altération de la couleur de substances comprimées peut être due, dans certains cas du moins, à une simple agglomération de substances, et non à la formation de modifications allotropiques de ces substances.

Ce travail a été proposé par le Professeur Bancroft et a été exécuté sous sa direction. Je désire exprimer ma sincère gratitude pour ses critiques avisées et son encouragement pendant toute l'exécution de ce travail. Mes remerciements atteignent aussi le Professeur Merrit pour ses conseils et pour avoir mis à ma disposition les ressources du laboratoire de physique.

[Manuscrit reçu le 4 février 1914].

ANALYSES

Radioactivité

Le plomb et le produit final du thorium. — Holmes (A.) [*Nature* **93** (1914) 109]. — Si le plomb ou un de ses équivalents chimiquement identique est le produit final de la série du thorium il devient nécessaire de reviser les données géologiques de temps calculées à partir du rapport plomb-uranium. Cela n'est pas nécessaire, la présence ou l'absence de thorium dans un minerai contenant de l'uranium ne modifie pas la teneur en plomb, et l'on peut en tenir compte à l'aide de l'uranium seul.

On peut calculer facilement les vitesses relatives avec lesquelles l'uranium et le thorium, donnent naissance à leurs produits finaux et déterminer la quantité de thorium équivalente en fonction de l'uranium U_e. Le rapport $\frac{Pb}{U_e}$ n'est pas constant pour les minéraux d'une même époque, et ne varie pas suivant les âges de ceux d'époques différentes. Quand l'uranium est absent d'un minerai, il arrive que l'on ne trouve pas de plomb même si l'on trouve une grande quantité de thorium. Quand on trouve ensemble le plomb et le thorium, le rapport $\frac{Pb}{Th}$ est variable et ne dépend pas de l'âge du minerai. Ed. Salles.

L'existence de l'uranium Y. — Soddy (F.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 215-222]. — Antonoff[1], ayant confirmé le résultat qu'il avait antérieurement annoncé d'une décroissance anormale des rayons β de l'uranium X, avait attribué cette décroissance à la présence d'un produit, l'Ur Y, de période 1,5 jours. Contrairement aux observations de Fleck[1], l'auteur retrouve cette décroissance dans les préparations mêmes de Fleck, mais les attribue à l'existence d'un produit *isotopique* avec l'Ur X[2], et par suite impossible à séparer de lui, comme Antonoff avait cru l'établir. En réalité, *la proportion d'Ur X et d'Ur Y est fonction uniquement du temps d'accumulation et non de la méthode suivie pour les séparer*; c'est ce que l'auteur a établi par des essais méthodiques de séparation tant par l'oxyde ferrique que par le SO^4Ba. S'il est impossible de séparer chimiquement les deux corps, leur existence distincte a été mise en évidence par l'étude des courbes de réapparition dans l'uranium séparé de l'Ur X des radiations β en fonction du temps, ainsi bien que par l'étude de la décroissance de l'Ur X.

La fig. 1 montre la décroissance de ce dernier : on voit que la décroissance des rayons pénétrants (Courbe A_{II}, B_{II}, A_{III}) est à peu près normale, celle des rayons mous (courbes A_{IV}, B_{IV}) ne l'est point et indique l'existence d'un corps à période comprise, suivant les expériences, entre 20 et 35 heures, 24 en moyenne (et non 36 comme l'annonçait Antonoff); la radiation peu pénétrante n'étant au maximum que 30 pour 100 environ de la radiation totale, il est difficile d'avoir sa période avec précision.

L'existence de ce produit est confirmée par la réapparition de l'Ur X dans l'Ur purifié (fig. 2). Pendant les 100 premières heures, la pente varie constamment dans

1. *Phil. Mag.*, **26** (1913) 1058. — *Le Radium*, **10** (1913) 406-408.

1. *Phil. Mag.*, **25** (1913) 710. — *Le Radium*, **10** (1913) 215.

2. On sait que l'auteur désigne ainsi deux corps occupant la même place dans la série de Mendeleef, par suite chimiquement (et non physiquement) indiscernables et inséparables.

la courbe A_{III} ; c'est le temps nécessaire pour que l'Ur Y atteigne sa proportion d'équilibre. En admettant 36 heures pour période de l'Ur Y, on peut calculer que les courbes A

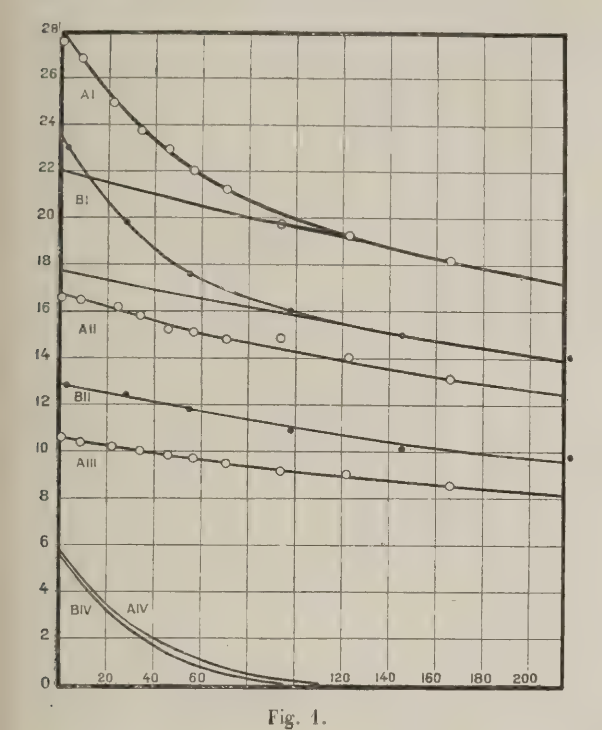


Fig. 1.

donneraient, pour la radiation β due à ce corps, 1, 4 pour 100 de la radiation totale; or on trouve 1,6.

L'intérêt de la découverte d'Antonoff était que l'Ur Y

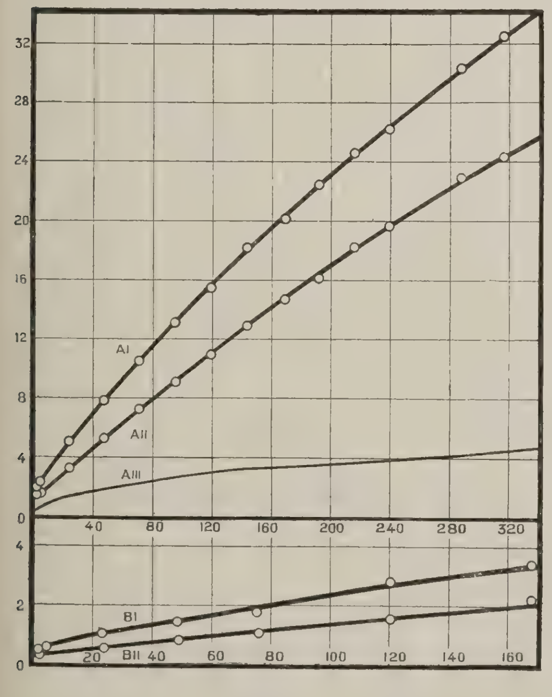


Fig. 2.

pouvait être le premier membre de la série de l'actinium : cela paraît en accord avec l'ionisation que l'on observe réellement, si l'on admet d'une part que la désintégration des atomes d'Ur X_1 et d'Ur Y produit la même ionisation et de l'autre que 8 pour 100 des atomes d'uranium passent dans la série de transformation composant l'Ur Y. Toutefois, on devrait s'attendre, puisque les deux corps sont isotopiques, à ce que la production d'actinium à partir de l'Ur Y s'accompagne d'une émission α et d'une émission β. Or, on n'a pu observer avec un mélange d'Ur X et d'Ur Y aucune trace d'émission α attribuable à ce dernier corps, pas plus d'ailleurs qu'au premier. A. Foch.

Expériences sur la décomposition de l'émanation dans une atmosphère d'hélium. — Marckwald (W.). — [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 440]. — L'auteur confirme le résultat négatif publié récemment par Bruner et Bekier, savoir que la désintégration radioactive avec émission de particules se fait, avec la même vitesse dans une atmosphère d'hélium (à l'état neutre) et dans l'air. L. Bloch.

Les rayons γ du Polonium, du Radium et du Radioactinium. — Russel (A. S.) et Chadwick (J.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 112-125]. — Le mémoire débute par des indications détaillées sur la façon de préparer du radium D, du radium E et du polonium purs, à partir d'un mélange de ces trois corps. En principe, on dissout le mélange dans HCl, on ajoute un peu de $PbCl_2$ et l'introduction d'une lame de cuivre amène la précipitation sur elle de 95 pour 100 du RaF et d'un peu de RaE. La solution traitée par H_2S précipite tous les corps radioactifs restants; des dissolutions dans HNO_3 et HCl sont suivies d'un traitement par $AlCl_3$ séparant le cuivre qui a pu se dissoudre dans la première opération et qui gênerait par la suite; de nouvelles dissolutions précèdent l'introduction d'une lame de nickel où se déposent le RaE et le RaF.

Pour séparer ces deux corps, il suffit de chauffer le métal à 900° *dans l'air*, seul part le polonium dont on peut recueillir jusqu'à 95 pour 100 de la quantité initiale; un chauffage à 1100° dans l'air ou à 900° dans l'hydrogène donne jusqu'à 90 pour 100 du RaE primitif.

Cette séparation avait été faite dans le but de voir si des corps à rayons α, complètement privés d'impuretés émettant des radiations β ou γ, pouvaient émettre une radiation γ. La réponse, déjà affirmative pour l'ionium et le radiothorium[1], l'est aussi pour le polonium, le radium et le radioactinium. Voici les caractéristiques de ces radiations :

Rayons γ du Polonium. — Le Polonium émet une seule radiation γ pour laquelle $\frac{\mu}{D} = 215$ cm^{-1}, due au polonium lui-même et non excitée par les chocs des particules α sur le métal où le Po est déposé, car elle ne dépend pas du support; le choc des particules α sur du cuivre (et non sur du platine ou du plomb) produit une radiation γ très molle $\left(\frac{\mu}{D} = 1500\right)$ appartenant probablement à la série L et caractéristique du cuivre.

On a aussi trouvé un peu de radiation β très molle, due, peut-être, à des traces de RaD ou E, quoique cette radiation, étant proportionnelle à la radiation γ, soit attribuable au Po lui-même.

Rayons γ du Radium. — Débarrassé des produits de destruction, le radium lui-même a présenté trois radiations γ, caractéristiques du corps; leur intensité totale était d'environ 1,5 pour 100 de celle du radium et de ses produits en équilibre mesurée à travers 1 mm d'Al. On a trouvé pour $\frac{\mu}{D}$ les trois valeurs 130, 6 et 0,1.

1. Chadwick. *Phil. Mag.*, **25** (1913) 193.

Au cours de ces recherches, les auteurs ont trouvé que la quantité de Polonium extraite après un temps donné d'une solution de Radium n'était guère que le tiers de celle qu'on pouvait attendre en admettant comme période du RaD la valeur 16,5 ans d'Antonoff; il leur a été impossible d'expliquer ce résultat, car d'un côté la méthode employée par Antonoff pour déterminer cette période est équivalente à la précédente et donne une valeur voisine de celle de Meyer et Schweidler et de l'autre les séparations du Polonium faites par eux paraissent totales.

Rayons γ du Radioactinium. — On en trouve deux types ayant pour valeur de $\frac{\mu}{D}$ dans l'aluminium 8 et 0,1 environ; les auteurs pensent en outre que le nouveau produit à période de 12 heures dont ils avaient précédemment[1] annoncé l'existence n'était autre que du Th B.

A. Foch.

Mesure de l'absorption et de la réflexion des rayons β par numération directe. — **Kovarik (A.) et Mc. Keehan (L.)** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 434-435). — On a dénombré par la méthode directe de Geiger les particules β transmises ou réfléchies par diverses substances.

Les rayons β du radium E et de l'activité induite du thorium ne sont pas absorbés numériquement suivant une loi exponentielle, tandis que cette loi semble vérifiée quand on mesure la diminution d'ionisation.

Les particules β réfléchies ou transmises sont numériquement plus absorbables que le rayonnement incident.

Le nombre des particules β réfléchies par divers éléments augmente avec le poids atomique presque suivant la même loi que l'ionisation due aux rayons réfléchis, d'où il suit que la diminution de vitesse des rayons β par réflexion est à peu près indépendante du corps réfléchissant.

La dispersion à travers des feuilles d'aluminium mince produit une augmentation du nombre des particules β qu'on peut recueillir à quelque distance de la feuille sur la direction normale.

L. Bloch.

Radiation secondaire γ. — **Florance (D. C. H.)** [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 225-244]. — Dans ces expériences sur les radiations secondaires γ émergentes ou renvoyées l'émanation du radium est employée comme source des rayons γ primaires. Ces expériences confirment les résultats précédents de l'auteur[2]. La radiation secondaire γ étudiée à l'aide de l'électroscope devient d'autant moins pénétrante qu'elle fait un angle plus grand avec la direction du rayon incident. Le pouvoir de pénétration dépend dans une certaine mesure de l'épaisseur du radiateur et des écrans placés devant l'émanation. La radiation secondaire γ est complètement hétérogène.

La radiation secondaire γ pour tous les radiateurs est d'un type différent de la radiation primaire, ce qui montre qu'il y a une modification causée dans la production de cette radiation. Dans les cas d'éléments tels que le platine, le mercure et le plomb, il existe une faible quantité d'une « extraradiation » avec un coefficient d'absorption d'à peu près 40 cm^{-1} dans le plomb. Cette extraradiation est caractéristique du radiateur. La production de rayons secondaires γ joue un rôle important dans l'absorption des rayons primaires γ. Le plomb produit plus de rayons secondaires γ qu'une masse égale d'aluminium, de zinc ou d'étain.

La distribution a enfin été étudiée sous diverses conditions (influence du radiateur, influence de la paroi de l'électromètre, etc.).

R. Girard.

1. *Nature*, 26 décembre 1912.
2. Florance. *Phil. Mag.* Décembre 1912.

L'ionisation relative de différents gaz par les rayons β et ses relations avec leur vitesse ainsi qu'avec l'ionisation par les rayons γ. — **Kleeman (R. D.)** [*Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **17** (1914) 314-320]. — Ce mémoire comprend la description sommaire d'une expérience et des considérations. Voici l'expérience.

Un faisceau de rayons β hétérogène est obtenu en plaçant une certaine quantité de radium dans un tube de verre mince à l'une des extrémités d'un trou de 6 mm de diamètre percé dans un bloc de plomb. Le faisceau pénètre dans une chambre d'ionisation à travers une fenêtre d'aluminium de 0,16 mm d'épaisseur. Au moyen d'un champ magnétique dont les lignes de force sont rectangulaires à l'axe du trou, on peut « durcir » à volonté les rayons utilisés. On a constaté que le durcissement graduel du faisceau ne produit aucun changement dans l'ionisation *relative* produite dans la chambre d'ionisation contenant successivement divers gaz. Ainsi un champ magnétique dont l'établissement fait tomber l'ionisation *absolue* à la moitié de sa valeur fait passer le rapport entre l'ionisation dans l'hydrogène et l'ionisation dans l'air de 0,156 à 0,152, c'est-à-dire qu'il le laisse invariable. Si l'on compare, avec et sans champ, l'ionisation dans l'iodure de méthyle et l'ionisation dans l'air, on obtient les rapports 1,97 et 1,82. La vitesse des rayons est estimée comprise entre 1.10^{10} et $2,9.10^{10}$ cm/sec.

Ce résultat présente, d'après l'auteur, une importance particulière eu égard au processus de l'ionisation à l'intérieur d'un récipient métallique où pénètrent des rayons γ. Cette ionisation doit procéder, en effet, de trois causes : 1° l'action des rayons β qu'émettent les parois du récipient ; 2° celle des rayons γ secondaires émis également par ces parois ; 3° l'absorption des rayons γ primaires par les gaz contenus à l'intérieur du récipient. Cette troisième cause qui agit par l'intermédiaire des rayons β que les rayons γ font sortir des atomes gazeux, offre peu d'importance en comparaison de la première. Mais la seconde a été généralement négligée, et c'est contre quoi s'élève l'auteur. Il s'efforce de discuter le rôle que ce mode d'ionisation a joué dans diverses expériences de Bragg, de Marsden, de Crowther et Beatty et de lui-même. Les expériences de C. T. R. Wilson sur la photographie des trajectoires ionisées jouent un rôle important dans la discussion.

Le mémoire se termine par la description sommaire d'une expérience négative tentée par l'auteur pour isoler l'ionisation produite dans le mouvement de recul du noyau atomique qui vient d'être ionisé par les rayons γ et de lancer une particule β.

L. Dunoyer.

Sur le choc des particules α et des atomes légers. — **Darwin (C. G.).** [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 499-506]. Dans son étude des phénomènes produits par le passage des rayons α à travers la matière, Rutherford s'est placé dans le cas où une particule α rencontre un atome lourd et il suppose que le choc ne met pas l'atome en mouvement. Darwin étudie ce que devient la théorie de Rutherford quand on tient compte du recul de l'atome; il aboutit à cette conclusion que la simplification de Rutherford n'entraîne aucune erreur sensible, même pour les atomes ayant un faible poids atomique comme le carbone. Les expériences de Geiger et Marsden ont confirmé les hypothèses de Rutherford sur la structure de l'atome; toutefois on pourrait imaginer qu'une loi d'action entre les particules α et les noyaux des atomes, autre que celle de l'inverse du carré des distances, supposée par Rutherford, donnerait les mêmes résultats; Darwin refait les calculs en supposant que la force varie comme $\frac{1}{r^n}$; pour retrouver les résultats expéri-

mentaux relatifs aux variations de la dispersion en fonction de l'angle ou de la vitesse des particules il faut supposer $n = 2$. A. Boutaric.

Sur les électrons du noyau de l'atome. — Broek (A.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 455-457]. — Geiger et Marsden ont établi que la dispersion par atome est proportionnelle au carré du poids atomique et inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la vitesse, ce qui conduit à admettre que la charge centrale de l'atome est numériquement égale à la moitié du poids atomique (la charge centrale étant prise pour unité). En réalité, la charge intra-atomique doit être prise égale non pas à la moitié du poids atomique, mais au rang M que chaque élément occupe dans la série de Mendelejeff ordonnée par rapport aux poids atomiques croissants ; en effet, le quotient de la dispersion par atome par le carré de ce nombre est bien une constante (18,7 ± 0,5 pour Cu, Ag, Sn, Pt, Au), tandis qu'en prenant le carré de la moitié du poids atomique ces quotients accusent une diminution systématique depuis 20,6 pour Cu à 17,5 pour Au.

	Cu	Ag	Sn	Pt	Au
Dispersion : $\frac{A^2}{5,4}$ . .	20,6	18.9	18,1	17,8	17,5
M	29	47	50	82	83
Dispersion : M². . .	16,5	18,4	19,0	18,6	18,4

Comme ces charges centrales pour U et pour Pb, pour Th et Bi présentent des différences qui ne sont pas égales au nombre de charges positives perdues par l'expulsion de particules α (la différence des charges centrales étant 10 pour U et Pb, et 7 pour Th et Bi tandis que les nombres des charges positives perdues sont 16 et 12, il semble naturel d'admettre que des particules β (6 pour la série de U, et 5 pour la série de Th) sont expulsées du noyau.

A. Boutaric.

Électronique

Expression de la conductibilité électrique des métaux dans la théorie électronique. — Swann (G.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 441-455]. — La théorie de la conductibilité électrique des métaux a été établie sur des hypothèses diverses. La théorie la plus simple et la mieux connue est celle de Drude qui suppose : 1° qu'en l'absence d'un champ électrique tous les électrons se meuvent avec la même vitesse ; 2° que l'action accélératrice du champ sur un électron ne se fait sentir que pendant l'intervalle de deux chocs. La conductivité obtenue avec ces hypothèses est :

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda v}{4RT} \qquad (1)$$

où n désigne le nombre des électrons par centimètre cube, λ le libre parcours moyen, v la vitesse et RT l'énergie cinétique d'une molécule de gaz à la température T. L'auteur montre d'abord que les hypothèses énoncées ne conduisent pas à la relation (1) mais à la formule

$$\sigma = \frac{ne^2\lambda v}{3RT} \qquad (2)$$

La différence entre les formules (1) et (2) est due, d'après l'auteur, à une interprétation inexacte de la notion de libre parcours. Pour la conductibilité thermique l'auteur obtient, par un emploi correct de la notion de libre parcours, la valeur habituellement donnée $k = \frac{1}{5} n\lambda v R$. Le point intéressant est le suivant : tandis qu'à 0° C. la formule (1) donne pour le quotient $\frac{k}{\sigma}$ la valeur $6{,}3\ 10^{10}$, vérifiée par l'expérience, la formule (2), établie correctement, donnerait $\frac{k}{\sigma'} = 4{,}7\ 10^{10}$, en désaccord avec l'expérience. D'où il faut conclure que les hypothèses desquelles on tire les formules (1) et (2) ne peuvent être considérées comme donnant une image exacte des faits, même au seul point de vue du quotient des conductibilités électriques et thermiques, comme on l'avait tout d'abord supposé.

Dans une deuxième partie, l'auteur développe une théorie basée sur les hypothèses qui lui ont fourni la relation (2) avec cette différence qu'en l'absence de champ il suppose les vitesses des électrons distribuées suivant la loi Maxwell. A. Boutaric.

Note sur les atmosphères électroniques des métaux (?). — Englund (R.). [*Phil. Mag.*, **27** (1914), 457-458]. — Dans un travail récent[1], Wood avait été amené à admettre l'existence d'une atmosphère d'électrons dans le voisinage immédiat d'une surface métallique. L'auteur décrit une expérience qui est en désaccord avec cette hypothèse. Un éclateur d'étincelle était monté sur un interféromètre ; une des électrodes était soigneusement isolée avec de l'ébonite et les deux électrodes étaient munies de miroirs qui donnaient un double système de franges. L'électrode isolée était reliée à un électroscope de Wilson de très faible capacité ; l'autre électrode était en communication avec l'un des pôles d'une batterie d'accumulateurs pouvant donner jusqu'à 500 volts. Dans ces conditions la quantité d'électricité déchargée pendant une étincelle ainsi que la corrosion des électrodes avaient une valeur minima. Les expériences ont porté sur des électrodes en argent, en nickel, en acier doux, l'une des électrodes étant plane et l'autre ayant une forme sphérique ($r = 1$ cm) ; les distances des électrodes ont varié entre 0,5 et 4 longueurs d'onde du sodium. Les mesures du potentiel explosif ont fourni une bonne vérification des résultats d'Hobbs's. *La couche d'air demeure isolante jusqu'à ce que le voltage atteigne la valeur du potentiel explosif ; à ce moment la décharge traverse brusquement l'électroscope.* Les anomalies constatées dans quelques cas avaient pour cause des grains de poussières interposés avec une très mince couche d'eau. Il est possible, pense l'auteur, que les résultats que Wood avaient attribués à une atmosphère d'électrons aient pour cause une mince couche de vapeur d'eau. A. Boutaric.

Effet Zeeman sur les raies de séries multiples, particulièrement sur le triplet 3547 de l'oxygène — Voigt (W.) [*Ann. de Phys.*, **43** (1914) 1137]. — Les expériences de Paschen et Back ont montré que la règle de Preston ne s'applique pas aux raies de séries. Il faut la remplacer par une loi plus générale, que les observations vérifient bien dans le cas des doublets 5856, 3303, 3853 du sodium. M. Voigt montre que sa théorie des électrons couplés conduit à des décompositions magnétiques en accord au moins qualitatif avec les observations de Paschen-

1. *Phil. Mag.*, **24** (1912) 316. — *Le Radium*, **10** (1913)

Back et aussi avec les résultats récents de Fortrat. Quant au triplet 3547 de l'oxygène, sa structure est encore trop mal connue pour qu'on puisse y appliquer dès à présent une théorie précise. Toutefois les hypothèses les plus simples qu'on puisse faire raisonnablement montrent que la théorie des électrons couplés donne ici encore une représentation très satisfaisante des faits. L. Bloch.

Effet Zeeman anormal observé avec ses satellites des raies du mercure. — Nagaoka (H.) et Takamine (T.) [*Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*, **7** (1913) 188-198]. — La position des satellites relativement à la raie principale a été examinée à l'aide d'un spectroscope à échelons, et comme il y avait des raies parasites, il devint nécessaire d'obtenir des spectres croisés au moyen d'un autre interféromètre Lummer-Gehrcke ou Pérot et Fabry; avec ce dernier instrument les raies faibles ne peuvent être étudiées. Le champ a varié de 1500 gauss à 80 kilogauss, on calculait le champ de l'effet Zeeman produit sur la raie principale.

La séparation des satellites des raies 4047 et 561 est généralement anormale, et la variation de longueur d'onde est linéairement proportionnelle à l'intensité du champ; dans les champs intenses, il y a des branches de satellites qui s'évanouissent, et la variation de longeur d'onde $\delta\lambda$ avec l'accroissement de champ suit la même marche que pour la raie principale.

Les satellites + 59 et + 117 subissent un effet proportionnel au champ suivant une loi linéaire, aussi longtemps que le champ est faible; mais la branche + (c'est-à-dire dans la direction de la longueur d'onde croissante) devient plus faible quand le champ augmente et ne s'observe plus quand il dépasse 4 kilogauss. La branche augmente d'intensité spécialement pour + 117, la variation de longueur d'onde est proportionnelle au champ jusqu'à 6 kilogauss pour + 59, et jusqu'à 40 kilogauss pour + 117. Le changement devient très lent alors et les satellites s'approchent asymptotiquement de la raie principale; du côté de la plus petite largeur d'onde la transformation est encore plus marquée et la branche + de — $60\delta\lambda$ varie comme $\sqrt{H}$, tandis que par le — $\delta\lambda$ varie comme H^2.

Les nombreux satellites de la raie verte du mercure sont aussi caractérisés par une séparation anomale, mais dans les champs élevés la tendance est la même que pour la raie violette, quelques axes des raies faibles deviennent difficiles à observer. Un phénomène curieux se passe pour le satellite — 242 : la branche — devient si peu intense qu'on ne l'observe plus dans un champ de 10 kilogauss, la courbe se déplace alors dans une direction opposée, et, lorsque le champ est de 24 kilogauss, la raie reprend la place qu'elle avait au début, l'intensité augmentant en même temps.

Dans le cas des composantes perpendiculaires au champ, on remarque également que des branches des satellites s'évanouissent dans les champs élevés, et que la variation de longueur d'onde en fonction de l'augmentation du champ devient égale à celle des branches de la raie principale, mais pour des champs plus faibles que pour les composantes parallèles au champ. Ed. Salles.

Effet Zeeman anormal dans les satellites des raies du mercure. — Nagaoka (H.), et Takamine (T.) [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 333-343]. — L'objet des expériences est de suivre le changement dans les raies, des champs faibles aux champs forts et de montrer que la séparation des lignes ne suit généralement pas la loi de proportionnalité au champ magnétique. Un spectrographe Fabry et Pérot est utilisé et les raies 4047 et 5461 sont étudiées.

Les résultats suivants sont obtenus :

La séparation des satellites des lignes du mercure dans le champ magnétique est généralement anormale, le changement n'étant pas proportionnel à la valeur du champ. Dans les champs intenses quelques raies des satellites disparaissent et le taux de la variation de λ avec l'augmentation correspondante du champ devient égale à celui des raies de la ligne principale. L'intensité des différentes raies des satellites est en général inégale. Le même état de séparation est atteint avec des champs plus faibles pour les composantes *s* que pour les composantes *p*.

R. Girard.

Les rayons δ émis par les gaz. — Campbell (N.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 85-91]. — Il est fort difficile de savoir si, lors de l'ionisation des gaz, les électrons sont expulsés avec des vitesses comparables à celle des rayons δ émis par les métaux : les expériences exigent, en effet, d'une part que la pression ne soit pas trop forte, sans quoi les électrons perdent leurs vitesses si les chocs avec les molécules sont trop nombreux et de l'autre que le champ électrique ne soit pas trop intense, pour ne pas communiquer aux électrons une vitesse comparable à celle qu'ils ont lors de leur émission. Si les chocs avec les molécules, sans faire perdre entièrement leur vitesse aux électrons, ne sont pas complètement négligeables, l'auteur montre que dans le cas où l'électron se colle à la molécule, cela a pour effet d'augmenter le courant transporté par les rayons δ émis par les électrodes ou par le gaz; alors que si l'électron se réfléchit élastiquement sur la molécule, le courant transporté par les rayons des électrodes diminue, celui venant du gaz augmentant, mais moins que dans le premier cas.

Or les mesures de Franck et Hertz[1] peuvent dans une certaine mesure fournir des renseignements à cet égard. Si on fait varier la différence de potentiel entre deux électrodes placées dans un gaz de pression variable, on observe que, alors que le courant passant par les rayens δ des métaux et celui passant par les ions positifs du gaz sont saturés dès 20 volts, jamais celui passant par les rayons δ du gaz ne l'est avant 30 volts. Cela n'est possible que si les rayons δ du gaz ont une vitesse finie. Si d'autre part la vitesse des deux espèces de rayons δ était la même, la portion de courant due au gaz serait égale, sous diverses hypothèses indiquées par l'auteur à

$$1 - \frac{2\mu}{V_o} + \frac{1}{V_o}\int_o^{V_o} f(V)dV$$

V_o étant la différence de potentiel entre les deux électrodes, μ une constante égale à 0,025 et $f(V)$ la proportion des électrons atteignant les électrodes quand ils ont à remonter une différence de potentiel égale à V [en particulier la proportion des électrons émis par une électrode et atteignant l'autre est $f(V_o)$]. Or les nombres expérimentaux sont un peu trop bas, dans les conditions où le calcul précédent est applicable, ce qui indique que $f(V)$ est trop faible, ou, en d'autres termes, qu'il y a proportionnellement plus d'électrons partant du gaz et atteignant les électrodes qu'il n'y a d'émis par les électrodes. C'est donc que les premiers sont un peu plus rapides. Cela résulte surtout de l'étude de l'air, car les expériences dans l'hydrogène ne permettent aucune conclusion : dans les dernières, en effet, il semble qu'il y a réflexion élastique des électrons, et on manque de données précises sur les conditions du phénomène; dans l'air, au contraire, il y a réflexion élastique sur l'azote,

1. *Deutsch. Phys. Ges.*, **15** (1913) 373.

adhérence sur l'oxygène : une compensation s'établit.

En terminant, l'auteur fait observer qu'il ne peut s'agir que de vérifications qualitatives. A. Foch.

Effets calorifiques à l'anode des tubes à vide. Hodgson (B.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 189-202]. — La méthode était la même que celle employée antérieurement[1] par l'auteur, à cela près qu'au lieu de laisser l'anode atteindre sa température de régime, on mesurait l'élévation de sa température dans un temps donné. Lorsqu'à distance constante des électrodes, on abaisse la pression dans le tube, on trouve que l'énergie reçue à l'anode par seconde est proportionnelle au courant de 4 mm à 2 mm de mercure ; au-dessous les courbes représentatives sont plus compliquées.

Divisant l'énergie par le courant, on obtient le voltage nécessaire pour produire les phénomènes lumineux. On trouve ainsi que :

1° De 4 à 2 mm environ ce voltage est constant;

2° De 2 mm à 1,5 ce voltage croît, est maximum pour cette dernière valeur, décroît ensuite lentement d'abord, puis rapidement à partir de 0,7 mm environ; atteint un minimum entre 0,5 et 0,3 mm, puis augmente très rapidement.

Pour interpréter numériquement les faits, il faut faire intervenir l'*accumulation* d'énergie par les porteurs de charges : on trouve, en effet, que l'énergie reçue par l'anode est supérieure à celle que fournirait la chute de potentiel anodique ; les porteurs accumulent donc de l'énergie tout le long du tube, et les chocs ne dissipent pas cette énergie : il faut donc admettre soit que, sous l'influence des rencontres, il se forme des assemblages (moléculaires?) ayant par suite de leur masse une énergie relativement grande, soit que les chocs avec les électrons tendent à donner aux molécules une composante de vitesse dans le sens opposé à celui du champ *de sorte qu'on aurait un gradient de pression et de température dans la colonne positive.*

Quant à la forme des courbes [volts, pressions] elle s'explique aisément : la constance au-dessus de 2 mm et la montée presque rectiligne jusqu'à 1,5 mm sont déterminées par le gradient de potentiel dans le tube, des variations dans la mobilité des ions ou dans la formation des assemblages produisant la montée. La descente au-dessous de 1 mm, 5 tient à l'ionisation par choc qui se produit alors et qui diminue l'énergie anodique soit parce qu'il y a collision entre deux ions marchant en sens inverse, soit parce que deux tels ions en se recombinant forment un assemblage neutre, non accélérable par le champ ; l'augmentation dans la décroissance est attribuable à une ionisation de l'anode par le bombardement négatif, et l'effet sera maximum quand chaque ion négatif libérera un ion positif; à partir de là toute réduction dans la pression augmente le gradient dans le tube et par suite l'énergie.

Le mémoire se termine par des indications sur l'influence de la distance des électrodes sur l'énergie apportée à chacune d'elles : à pression et courant constants, quand on éloigne les électrodes, l'énergie apportée à la cathode croît jusqu'à un maximum et s'y maintient; celle apportée à l'anode décroît jusqu'à un minimum et croît ensuite, paraissant tendre vers une saturation qui n'a jamais d'ailleurs pu être atteinte.

Ces expériences ont été faites dans de l'oxygène pur.

A. Foch.

Phénomène de Hall dans le mercure liquide et solide. — Fenninger (W. N.) [*Phil. Mag.*, **157** (1914) 109-112]. — L'auteur a recherché le phénomène de Hall dans des plaques de mercure liquide de 0,9 mm et solide de 0,8 mm d'épaisseur. Il a trouvé que le coefficient de Hall, c'est-à-dire l'angle dont tournent les lignes équipotentielles dans un champ magnétique égal à l'unité, était inférieur, s'il existait, à ce que permettait d'observer son montage, soit 2×10^{-5} unité électromagnétique par le mercure liquide et 1×10^{-5} pour le mercure solide. Les champs utilisés ont été jusqu'à 12 000 gauss dans le dernier cas et 22 500 dans le premier. A. Foch.

1. *Phil. Mag.*, **25** (1913), p. 453. — *Le Radium*, **10** (1913) 382 et 415

Quelques effets électromagnétiques relatifs à l'effet Hall. — Adams (E. P.) [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 244-252]. — Le but de ce mémoire est de donner théoriquement l'explication de divers phénomènes signalés par Corbino (*Phys. Zeits.*, 1911, p. 561), en développant la théorie électronique de la conductibilité des métaux.

Les phénomènes étudiés sont les suivants :

1° Un disque métallique dans lequel passe un courant électrique radial est placé dans un champ magnétique perpendiculaire à son plan. Il en résulte un courant circulaire dans le plan du disque tel que la densité du courant est inversement proportionnelle au rayon ;

2° Le disque avec le même courant radial est suspendu dans un champ magnétique de telle sorte que sa normale est inclinée par rapport aux lignes de forces. Un couple est produit tendant à faire tourner le disque ;

3° Un courant radial est induit dans le disque en excitant un champ magnétique à angle droit du plan. Un courant radial et opposé est induit quand le champ est détruit.

Ces faits sont expliqués, les résultats sont très simples et fournissent une très bonne vérification des hypothèses faites. R. Girard.

Radiations

Une expérience sur la polarisation rotatoire dans les liquides. — Talbot Paris (E.) et Porter (A. W.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 91-95]. — Si la lumière produit une action directrice sur les molécules d'un corps actif, on peut s'attendre à ce qu'un certain intervalle de temps s'écoule entre l'admission de la lumière dans le liquide et le moment où le pouvoir rotatoire a sa valeur de régime. L'expérience instituée dans le but de vérifier ces prévisions consiste à comparer les rotations produites par une solution de sucre, d'abord en employant un arc à mercure, ensuite en produisant un éclairage intermittent au moyen d'une étincelle Pt Hg. Avec une étincelle durant moins de 3×10^{-6} sec, on a trouvé que dans trois séries d'expériences, les rotations pour la raie verte du Hg étaient inférieures de 1/13 000 environ aux rotations pour cette même raie dans l'arc. Une 4e série a été écartée : elle donnait une rotation supérieure pour l'étincelle mais a paru fautive. Toutefois les différences précédentes étant de l'ordre des erreurs expérimentales, les auteurs concluent en n'affirmant pas l'action directrice de la lumière.

A. Foch.

Note sur un système dynamique donnant une image de la fluorescence. — Mc Clelland (N. P.) [*Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **17** (1914) 321-322].

Le caractère essentiel du phénomène de fluorescence consiste, d'après l'auteur, en ce que la période des forces excitatrices diffère de celles des vibrations excitées.

On suppose qu'une particule décrive une orbite circu-

laire sous l'action d'une force, dirigée vers le centre, en raison inverse du carré de la distance, sans résistance du milieu mais avec un amortissement le long du rayon vecteur. Une force perturbatrice périodique agit dans le plan de l'orbite, en ne produisant que des perturbations faibles. Un calcul élémentaire montre que le rayon vecteur est une fonction du temps qui peut se représenter par la superposition de deux fonctions périodiques, chacune d'elles ayant une période différente de celle de la force perturbatrice. L. Dunoyer.

Sur l'origine des bandes dans le spectre de l'azote actif. — Lewis (E. P.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 826-832]. — D'après les travaux de l'auteur, de Strutt [v. *Rad.* **10** (1913) 325] et d'autres, l'azote pur contenu dans un tube à décharge fait voir une luminosité résiduelle après le passage d'une décharge électrique suffisamment intense; cette luminosité possède un spectre qui est caractéristique de l'azote ainsi modifié ou rendu « actif ». Si des vapeurs de substances étrangères, telles que le sodium ou le mercure, sont présentes dans le tube, les raies principales de leurs spectres sont excitées par l'effet de l'azote actif.

Il y a désaccord entre les auteurs quant à l'origine de la luminosité résiduelle; Lewis ainsi que Comte (v. *Rad.*, **10** (1913) 327] l'ont attribuée à la présence de traces d'oxygène ou d'oxyde nitrique, tandis que Strutt et Fowler, et, plus récemment, König et Elöd, la considèrent comme une propriété de l'azote pur. L'auteur a repris maintenant l'étude spectrale du phénomène en se servant d'un grand spectrographe en quartz; il a examiné aussi bien le spectre de la décharge que celui de la luminescence résiduelle, et il a cherché à déterminer la façon dont ces spectres varient avec le procédé par lequel on purifie l'azote et avec l'intensité de la décharge. Dans certaines expériences, de l'oxygène, de l'oxyde nitreux ou nitrique ont été intentionnellement ajoutés à l'azote en proportion connue. Le spectre se trouve être très différent suivant ces divers cas; la seule partie invariable et caractéristique est constituée par les bandes dont les têtes sont à 6322, 5854, 5442 et 5053 angströms ; ces bandes appartiennent au « premier groupe positif ». Le « second groupe n'apparaît que dans la décharge; le « troisième groupe » et le « groupe β » paraissent nettement être liés à la présence d'oxygène. Quant au « quatrième groupe », on n'a pas réussi à préciser les conditions dans lesquelles il s'obtient. En résumé, l'auteur pense que la question de l'origine de la luminescence résiduelle reste ouverte.

L. Kolowrat.

Étude photométrique de la fluorescence de la vapeur d'iode. — Wood (R. W.) et Speas (W. P.) [*Phil. Mag*, **27** (1914) 531-538]. — L'intensité de la fluorescence de la vapeur d'iode provoquée par un rayonnement monochromatique est diminuée par l'addition d'un gaz étranger; les gaz les plus actifs sont ceux qui sont le plus fortement électronégatifs (Wood : *Phil. Mag.*, 1911). Les auteurs se sont proposés d'étudier l'influence de la vapeur d'iode, c'est-à-dire de voir comment varierait l'intensité de la fluorescence sous des tensions de vapeur différentes; il y a d'ailleurs une complication provenant de ce qu'un accroissement de pression accroît aussi le nombre de molécules fluorescentes. Le tube contenant la vapeur d'iode pouvait être porté à des températures comprises entre — 30° et 75°. L'intensité de la fluorescence passe par un maximum pour une température d'environ 20° C, ce qui vient à l'appui de la conclusion formulée par Wood dans un de ses précédents mémoires : « Pour obtenir une fluorescence visible il faut avoir un nombre suffisant de molécules; leur nombre ne doit pas cependant être trop grand sinon les molécules se troublent mutuellement. La pression pour laquelle a lieu la fluorescence maxima dépend du caractère électrique de la molécule. » Les expériences comparatives ont montré que l'intensité est réduite de 100 à 19, par l'hydrogène à 24 mm; par l'air à 11 mm; par CO^2 à 0 mm; par la vapeur d'éther à 3 mm; par le chlorure d'iode à 1,8 mm; par la vapeur d'iode à la pression seulement de 0,4 mm; il est probable que le chlore, plus fortement électronégatif que l'iode, exercerait une action encore plus énergique.

Suivent quelques mesures sur l'absorption de la lumière de fluorescence par la vapeur d'iode. A. Boutaric.

Spectre des rayons Röntgen obtenus à l'aide de la boracite au-dessus et au-dessous de sa température d'inversion. — Haga (H.) et Jaeger (F. M.) [*Proc. Roy. Acad., Amsterdam*, Mars (1914) 792-799]. — Le travail a pour but d'étudier la transformation de la boracite vers 260° en se servant des spectres de diffraction des rayons Röntgen. L'appareil de chauffage construit spécialement remplit les conditions suivantes : un faisceau parfaitement défini tombe sur le cristal chauffé à une température convenable par une spirale traversée par un courant; le spectre est reçu sur une plaque photographique protégée des rayons calorifiques par un écran d'aluminium mince. Le cristal choisi avec soin était étudié en lame perpendiculaire à un axe binaire.

A 260° le cristal est biréfringent et d'ailleurs anormal au point de vue optique; à 300° il est isotrope. L'étude à l'aide des rayons X a donné les résultats suivants :

A 300° le spectre possède un axe de symétrie quaternaire.

A la température ordinaire le spectre possède un axe de symétrie binaire. Ces expériences démontrent le fait qu'en chauffant à 266° la boracite, il se produit, en même temps qu'apparaît l'isotropie optique, une lente réorganisation moléculaire.

Cette méthode nouvelle d'étude semble donc susceptible de rendre des services dans les questions de variations dans la symétrie de la molécule. R. Girard.

Quelques expériences sur le rayonnement Röntgen polarisé. — Chapman (J. C.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 792-802]. — On sait qu'un rayonnement Röntgen secondaire dit « diffusé » est toujours partiellement polarisé. Ainsi, supposons un « radiateur » R_1 qui émette un rayonnement diffusé (ce sera par exemple une lame de charbon frappée par les rayons Röntgen d'une ampoule); considérons le faisceau émis dans une direction déterminée; par exemple horizontalement, et plaçons sur le trajet de ce faisceau une autre lame de charbon R_2. Les rayons diffusés par R_2 dans deux directions perpendiculaires à $R_1 R_2$ et entre elles seront reçues par deux électroscopes identiques A_1 et A^2 qui sous-tendront, par rapport à R_2, des angles solides égaux; la direction $R_2 A_1$ sera horizontale, la direction $R_2 A_2$ verticale. Les expériences de Barkla montrent que, dans ces conditions, le faisceau $R_2 A_1$ aura une intensité beaucoup plus grande que le faisceau $R_2 A_2$.

Comme, d'après les vues actuelles, les rayons Röntgen ne diffèrent des rayons lumineux que par leur longueur d'onde beaucoup plus petite, on pouvait se demander si, outre cette propriété d'être polarisables, ils ne possédaient pas également celle de la polarisation rotatoire. On sait en effet que, dans le spectre visible, la polarisation rotatoire augmente rapidement lorsque la longueur d'onde diminue ;

on pouvait donc s'attendre à observer, pour les rayons X, des rotations très considérables. Pour voir s'il en est vraiment ainsi il suffit, dans le dispositif esquissé ci-dessus, de placer sur le trajet $R_1 R_2$ une lame d'une substance optiquement active ; si cette lame est réellement capable de tourner d'un certain angle le plan de polarisation du faisceau $R_1 R_2$, le rapport qu'il y a entre les intensités des faisceaux $R_2 A_1$ et $R_1 A_2$ sera nécessairement modifié, c'est-à-dire que le rapport des ionisations accusées par les électroscopes A_1 et A_2 (abstraction faite de la part qui revient aux effets parasites, assez considérables) sera différent de ce qu'il était avant l'interposition de la lame. Trois substances ont été ainsi essayées : 1° une feuille de fer de 0,008 cm d'épaisseur placée dans un champ magnétique; 2° une lame de quartz de 4 mm, découpée perpendiculairement à l'axe ; 3° une couche de 2 mm d'une solution de sucre. *Le résultat a été négatif dans tous les cas.* Ceci ne contredit évidemment pas l'hypothèse d'après laquelle des rayons X sont analogues à la lumière, mais peut signifier simplement que la relation entre la longueur d'onde et la polarisation rotatoire, observée dans le spectre visible, n'est plus valable très loin de celui-ci.

Les expériences ont été complétées par une étude de l'absorption que les rayons X polarisés subissent dans le fer, 1° lorsqu'il est à l'état naturel, 2° lorsqu'il est fortement aimanté ; aucune différence n'a pu être décelée. D'autre part, on a cherché à voir si l'absorption de ces mêmes rayons par un cristal de tourmaline n'était pas modifiée suivant que l'axe optique était parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation, ainsi que cela a lieu pour la lumière. Ici encore aucune différence entre les deux cas. L. Kolowrat.

Transmission des Rayons X à travers des substances fibreuses, lamellaires et granulaires. — Nishikawa (S.) et Ono (S.) [*Proc. Tokyo Math. Phys., Soc.*, **7** (1914) 131-138]. — Quand des rayons X impressionnent une plaque photographique, après avoir traversé un échantillon d'asbeste dont les fibres sont verticales, on observe sur la plaque, après développement, une tache centrale traversée par des bandes rectilignes symétriques d'une bande horizontale perpendiculaire à l'axe des fibres. Si les fibres sont inclinées d'un angle α par rapport au plan normal aux rayons incidents, la symétrie ne s'observe plus sur les photographies, les bandes sont plus ou moins fortement incurvées.

Les faits s'interprètent bien, si l'on suppose que l'échantillon consiste en un certain nombre de cristaux élémentaires prismatiques, disposés parallèlement aux fibres, et que chaque face des cristaux élémentaires réfléchit le faisceau de rayons X qui le frappe, suivant les lois ordinaires de la réflexion. Les figures que l'on peut calculer en partant de ces hypothèses, pour diverses valeurs de α ressemblent d'une façon frappante aux photographies.

Le gypse fibreux, la soie, le bois, le bambou ou le Cannabis sativa, donnent les mêmes résultats ; on n'observe rien avec des fibres de quartz ou de coton de verre.

Avec le talc et le mica on obtient une tache centrale traversée par 6 bandes faisant des angles de 30° les uns avec les autres, les taches d'intensité maximum sont sur les côtés d'un hexagone ayant trois bandes alternées pour diagonales. Quand l'échantillon est incliné, ces bandes se transforment en courbes du second degré conformément à la théorie.

Dans le cas du marbre la tache centrale est entourée d'innombrables petites taches dont l'intensité est maximum à une certaine distance du centre. Des figures assez semblables ont été obtenues avec de la poudre de sel gemme, de quartz, de carborundum, etc., la position de l'intensité maximum varie avec l'échantillon, mais est indépendante de la dimension des grains. Quand la poudre est suffisamment fine, les taches détachées sont réunies en un anneau circulaire dont le rayon correspond à la distance dépendant de la distance de l'intensité maximum.

Différents métaux ont été laminés ou réduits et des photographies ont été prises après les avoir fait traverser normalement à leurs plans. On observe une tache centrale entourée d'autres taches. E. Salles.

Effet d'un champ électrique et d'un champ magnétique sur les spectres de lignes. — Bohr (N.). [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 506-524]. — Dans un précédent mémoire, Bohr avait obtenu l'explication de quelques-unes des lois des spectres de ligne en associant les idées de Planck sur la radiation du corps noir avec la théorie de Rutherford sur la structure des atomes. L'auteur reprend cette théorie en faisant les hypothèses suivantes : 1° qu'un système élémentaire contenant un centre positif autour duquel gravitent les électrons, n'émettra pas de rayonnement continu comme le supposent les lois de l'électrodynamique mais que l'émission se produit seulement durant le passage du système entre un certain nombre d'états « stationnaires » ; 2° que l'équilibre dynamique du système dans l'un de ces états stationnaires est régi par les lois ordinaires de la mécanique, tandis que ces lois ne s'appliquent plus au passage du système entre les différents états ; 3° que le rayonnement émis durant le passage du système entre deux états stationnaires est homogène ; et que c'est seulement dans le domaine des vibrations lentes que la fréquence approche de la valeur qu'on peut prévoir dans l'électrodynamique ordinaire, tandis qu'en général la fréquence ν est déterminée par la relation de Planck $E = h\nu$. (E désignant la quantité totale d'énergie émise.) — Appliquant ces hypothèses aux théories de Rutherford sur la structure de l'atome il semble possible d'obtenir une explication des lois des spectres de ligne découvertes par Balmer, Rydberg et Ritz ; on peut également rendre compte des principaux effets produits par les champs magnétique et électrique sur les spectres de ligne découverts par Zeeman et Stark ; dans le cas du champ électrique toutes les hypothèses faites doivent être retenues ; dans le cas d'un champ magnétique il est nécessaire de modifier la 3e hypothèse afin de la rendre compatible avec les lois de l'électrodynamique ordinaire dans la région des vibrations lentes.

A. Boutaric.

Ionisation

Théorie de l'effet photoélectrique et de l'effet photochimique. — Richardson (O. W.). [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 476-488]. — I. *Énergie absorbée pour chaque atome libéré.* En partant des hypothèses suivantes : 1° que la distribution d'énergie dans le spectre est donnée par la formule de Plank ; 2° qu'il existe une fonction $\varepsilon F(\nu)$ donnant le nombre d'atomes émis par unité d'aire de la substance dans l'unité du temps sous l'influence de l'unité d'énergie d'une radiation de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$. (Ce qui suppose que le nombre d'atomes émis par une certaine quantité d'énergie lumineuse est le même que la lumière soit prise en bloc ou décomposée en ses radiations constitutives) ; 3° que les actions photoélectriques sont essentiellement indépendantes de la température aux basses températures et qu'elles ne sont pas en désaccord

avec la deuxième loi de la Thermodynamique; 4° que l'énergie interne d'un atome libéré ne contient aucun terme provenant de la radiation; — l'auteur trouve que la quantité d'énergie absorbée par chaque atome est $\varphi(\nu) = h\nu$. Cette démonstration prouve, en particulier, que les considérations sur la chaleur spécifique de l'électricité et la réflexion des électrons desquelles l'auteur avait précédemment déduit la même formule ne sont pas essentielles. La même équation a d'ailleurs été établie par Einstein au moyen d'hypothèses un peu restrictives. Remarquons à ce propos que la démonstration d'Einstein conduit à cette relation pour de faibles densités du rayonnement; le calcul de Richardson est valable seulement pour de basses températures; aussi bien, de basses températures correspondent à de faibles densités du rayonnement.

II. *Intensité de l'émission.* — Les expériences de photo-électricité montrent que la fonction $\varepsilon F(\nu)$ doit être très compliquée; et les solutions proposées antérieurement par l'auteur ne peuvent être que de grossières approximations. L'objet de cette deuxième partie du mémoire est d'établir des théories qui soient affranchies des considérations sur la chaleur spécifique de l'électricité dont l'auteur avait primitivement fait usage. L'auteur généralise d'abord la relation

$$\varphi(\nu) = h\nu$$

et montre qu'elle est vraie à toute température. Il établit également les formules :

$$F(\nu_0, \nu) = \frac{Ah}{R^2}\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{RT}}\right)\frac{\nu - \nu_0}{\nu^3}$$

$$T_\nu = h(\nu - \nu_0)$$

$$h\nu_0 = w - \frac{3}{2}RT$$

où A désigne une constante, T_ν l'énergie cinétique moyenne que chaque atome emporte hors de la surface et w le changement moyen d'énergie totale qui accompagne l'émission d'un atome.

Faisons remarquer à ce propos que Richardson emploie le terme atome pour désigner des particules électrisées ou non, les raisonnements étant les mêmes dans les deux cas.

A. Boutaric.

Ionisation par les particules chargées. — **Campbell (N.)** (*Phil. Mag.*, **25** (1913) 803-817]. — L'auteur poursuit ici la série de ses travaux, analysés à plusieurs reprises dans ce journal [v. p. ex. **10** (1913) 302 et 303], sur les rayons secondaires de nature électronique et de vitesse faible (inférieure en tout cas à 30 volts équivalents, c'est-à-dire à 3.10⁹ cm 1 sec), excités par des rayons alpha, positifs, cathodiques ou beta; c'est là une définition de ce qu'on appelle actuellement rayons delta. Il semble établi que la plupart de ces rayons ont en réalité des vitesses inférieures à 10 volts, celles comprises entre 10 et 30 volts ne formant qu'une minorité. L'auteur a dirigé cette fois son attention sur les rayons δ excités par les électrons très lents qu'émet une lame de zinc éclairée par des rayons ultra-violets. Le dispositif a été analogue à celui d'un travail de Gehrst (1911) et les résultats n'ont fait que confirmer les informations contenues dans ce travail. On a constaté en particulier que les électrons primaires ne peuvent exciter des rayons δ que s'ils possèdent une vitesse supérieure à 11 volts; s'ils en ont une entre 11 et 30 volts, ils n'excitent que des rayons δ dont la vitesse est inférieure à la leur. Les courbes qu'on obtient en portant en abscisses les vitesses des électrons primaires et en ordonnées, le nombre des rayons δ ayant une vitesse donnée, sont semblables en principe à celles de Gehrts. Une difficulté d'interprétation vient d'ailleurs de ce qu'on observe à la fois les rayons secondaires proprement dits et les rayons primaires « réfléchis », c'est-à-dire déviés jusqu'à rebrousser chemin par la rencontre avec les atomes de la substance frappée.

L'auteur donne ensuite un essai d'interprétation de ces phénomènes au point de vue de la théorie de J. J. Thomson relative à l'ionisation par les particules chargées en mouvement [v. *Rad.*, **9** (1912) 379]. On sait que, d'après cette théorie, les rayons primaires, en pénétrant à l'intérieur d'un atome, repoussent ou attirent les électrons qui y sont contenus et leur communiquent par cela même de l'énergie cinétique; les électrons pour lesquels cette énergie se trouve dépasser une valeur déterminée s'échappent de l'atome. En admettant que ce soit là l'origine du rayonnement δ, on peut déduire certaines conséquences qui se vérifient par les expériences, tout au moins d'une façon qualitative; en particulier, on peut expliquer comment il est possible que la distribution des vitesses des rayons δ ne dépende ni de la vitesse des rayons primaires (lorsque celle-ci est suffisamment grande) ni de la nature de la substance frappée. Les déductions se trouvent cependant en défaut lorsqu'on essaie de procéder à une vérification numérique; pour que celle-ci soit possible, il faudrait posséder des données plus précises sur ce que deviennent les électrons entre le moment où ils sont projetés hors de l'atome et celui où ils s'échappent de la substance et apparaissent comme rayons δ.

L. Kolowrat.

Ionisation dans la décharge non striée et dans l'arc. — **Child (C. D)** [*Phil. Mag.* **27** (1914) 276-288]. — La quantité de lumière produite par la décharge non striée et par l'arc montre que le taux de recombinaison des ions dans ces décharges est proportionnel au courant. Cela est en discordance avec les conséquences des équations généralement admises qui conduisent à ce résultat que ce taux de recombinaison est proportionnel au carré de l'intensité du courant. Cela peut s'expliquer en admettant que presque tout le courant est porté par des électrons et non par des ions de grandeur moléculaire et que la plupart des électrons se combinent avec des molécules et avec des ions positifs.

Le fait que la force électrique dans cette sorte de décharge est une fonction linéaire de la pression du gaz est expliqué en supposant que l'ionisation est causée par la collision d'électrons se mouvant rapidement avec les molécules et que seulement des collisions entre les électrons et les molécules donnent lieu à l'ionisation ou à la recombinaison.

Le fait que la force électrique décroît légèrement quand le courant croît est expliqué par l'hypothèse que la différence de potentiel nécessaire à un électron pour ioniser est plus petite avec de forts courants qu'avec de faibles courants.

R. Girard.

Sur l'ionisation dans différents composés du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène par une radiation X homogène. — **Moore (H.)** [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 177-187]. — Afin de déterminer si, conformément aux suggestions de Barkla, il existait une émission corpusculaire « atomique », c'est-à-dire indépendante de la combinaison où se trouve l'atome lorsque la molécule dont il fait partie est frappée par un faisceau de rayons X, l'auteur a mesuré l'ionisation produite par les corpuscules dégagés par les molécules d'une vapeur soumise à l'action d'une radiation X secondaire. L'appareil consistait essen-

tiellement en une chambre d'ionisation dont la paroi interne pouvait être recouverte soit de carton, soit d'or. La différence des ionisations produites par un faisceau de rayons X tombant dans la chambre dans les deux cas était évidemment due à la radiation secondaire excitée dans l'or. Les corps étudiés se trouvaient à l'état de vapeur, sous la pression de la vapeur saturée à 0^0, mélangés à de l'hydrogène, la pression totale étant la pression atmosphérique. On a ainsi trouvé que l'ionisation due à l'émission corpusculaire suivait approximativement une loi atomique; il paraît probable que l'émission corpusculaire elle-même est atomique et que le facteur d'ionisation corpusculaire dépend un peu de la constitution chimique du composé.

Ces mesures ont été faites avec des corps à bas poids atomique pour lesquels la radiation secondaire est faible. L'auteur pense néanmoins que les conclusions sont générales. A. Foch.

Ionisation des gaz et des mélanges gazeux, produite par les rayons Röntgen et les rayons corpusculaires (électroniques). — Barkla (C. G.) et Philpot (A. J.) [*Phil. Mag.*, **25** (1913) 832-856]. — On sait que M. Barkla et ses collaborateurs ont contribué pour une large part à la connaissance et à la systématisation des phénomènes souvent complexes qui accompagnent le passage des rayons Röntgen à travers la matière; ces travaux ont été à plusieurs reprises analysés dans ce journal [v. p. ex. **9** (1912) 61; **10** (1913) 27 et 28]. Les expériences décrites dans le présent mémoire apportent plusieurs informations de détail sur les mêmes sujets.

Ionisation totale produite par les rayons corpusculaires. Ces rayons sont extrêmement absorbables et ne peuvent traverser que plusieurs mm d'air; c'est pourquoi leur effet ionisant doit être étudié dans une chambre d'ionisation peu profonde. Une boîte plate dont le couvercle et le fond sont formés par des lames minces de charbon est traversée par un faisceau de rayons X homogènes (« fluorescents ») une toile d'aluminium sert d'électrode centrale reliée à un électromètre. Les faces de charbon tournées vers l'intérieur de la boîte peuvent être à volonté recouvertes de feuilles d'or de 10^{-5} cm d'épaisseur; comme l'or émet beaucoup de rayons corpusculaires, tandis que le charbon n'en émet presque pas, la différence des ionisations observées détermine l'ionisation produite par les rayons corpusculaires de l'or. En opérant dans divers gaz, on obtient les nombres suivants pour l'ionisation totale par rayons corpusculaires, en unités arbitraires : Air 100, H_2 102, N_2 93, O_2 110, CO_2 102, SH_2 133, SO_2 96, C_2H_5Br 150, CH_3J 148. Ces nombres sont indépendants de la nature du rayonnement homogène qui produit les rayons secondaires. Dans les mélanges gazeux, l'ionisation par rayons corpusculaires se fait suivant une relation d'additivité.

Ionisation produite par les rayons homogènes. — Lorsqu'un faisceau de rayons homogènes traverse une chambre d'ionisation quelconque, il y a production de trois sortes de rayons secondaires par le gaz et autant par les parois; l'ionisation totale dépend des dimensions de la chambre, de la nature du gaz et de celle des parois. Dans les expériences des auteurs, les conditions étaient telles que l'ionisation mesurée comprenait les effets de tous les rayons secondaires, sauf les rayons diffusés par le gaz. Les nombres obtenus ont été ramenés à une même intensité du faisceau incident, c'est-à-dire qu'on a tenu compte de l'inégale absorption de ce faisceau par les divers gaz employés.

On a pu vérifier tout d'abord la relation qui a été établie précédemment par Barkla [v. *Rad.*, **8** (1911) 28] et d'après laquelle le rapport de l'ionisation dans un gaz donné à l'ionisation dans l'air ne varie pas avec le pouvoir pénétrant des rayons ionisants, sauf au voisinage des valeurs du pouvoir pénétrant qui correspondent au rayonnement caractéristique de ce gaz ou de l'un de ses constituants, s'il s'agit d'un corps composé. Les nombres qu'on obtient pour l'ionisation rapportée à une fraction égale de l'énergie absorbée sont les suivants : Air 100, SH_2 127, SO_2 90, C_2H_5Br 160, CH_3J 140. On voit qu'ils sont assez voisins de ceux qu'on a pour les rayons corpusculaires. Ceci est en harmonie avec le point de vue d'après lequel toute ionisation par rayons X se produit par l'intermédiaire des rayons corpusculaires; on sait que les expériences récentes de C. T. R. Wilson sont un argument très probant en faveur de cette manière de voir.

Si l'on mesure l'ionisation produite dans un mélange de deux gaz et qu'on la compare à celle qui s'observe dans chacun des gaz pris isolément, on constate que l'accord entre ces effets mesurés et ceux qu'on peut calculer en considérant comme démontré que tout l'effet ionisant se réduit à celui des rayons corpusculaires, n'est pas parfait, bien qu'il subsiste une certaine concordance qualitative. Autrement dit, la déviation qui s'observe par rapport à une relation d'additivité est bien dans le sens que ferait prévoir la théorie; mais la grandeur de cette déviation est inférieure à la valeur théorique. Il reste encore à rechercher la raison de ce désaccord, dont l'importance est d'ailleurs diminuée par la difficulté des mesures et par la nécessité de tenir compte d'un grand nombre d'effets perturbateurs. L. Kolowrat.

Atomistique

Nouvelle détermination de la constante d'Avogadro par le mouvement brownien de petites sphères de mercure en suspension dans l'eau. — Nordland (T.) [*Zeitsch. Phys. Chem.*, **87** (1914) 40-46]. — On a appliqué la formule d'Einstein au mouvement brownien de particules ultramicroscopiques de mercure obtenues par pulvérisation électrique sous l'eau. L'enregistrement photographique du phénomène se fait automatiquement, les écarts des particules sont repérés à intervalles de temps égaux indépendamment de toute erreur personnelle. La température était maintenue pratiquement constante par l'emploi d'un éclairage intermittent avec de la lumière privée de radiations calorifiques. Les particules de mercure suivent exactement la loi de Stokes et leur rayon peut se déterminer exactement par la mesure du temps de chute. Un facteur de correction a dû être appliqué à cause de l'influence perturbatrice des parois de la cuve de quartz très étroite où se fait l'observation. Comme résultat de nombreuses mesures se contrôlant les unes les autres on a trouvé : $N = 5{,}81.10^{23}$. L. Bloch.

Sur l'action réciproque de la matière et de l'éther. — Jeans (J. H.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 14-22]. — On sait que les théories classiques ne peuvent arriver à rendre compte de la formule de Planck relative au rayonnement. Afin de préciser en quel point il faut rompre avec les vieilles théories pour obtenir la formule cherchée, l'auteur observe d'abord que ce ne peut être ni dans la propagation de l'énergie dans l'éther, toute loi de distribution d'énergie étant valable tant qu'il n'y a pas action réciproque de la matière et de l'éther, ni dans l'application de la thermodynamique classique, cette dernière conduisant à la loi de Wien, contenue dans la loi de

Planck. Ce ne peut donc être que dans les équations des relations entre la matière et l'éther.

L'auteur suppose que ces relations ont lieu par l'intermédiaire des électrons : il écrit les équations du mouvement d'un électron dans le champ électromagnétique et, sous quelques hypothèses sur lesquelles on va revenir, arrive par un calcul sans difficulté à la relation de répartition d'énergie :

$$\Phi(\lambda) = C\lambda^n,$$

C et n étant des constantes et λ la longueur d'onde (ceci valable seulement pour les grands λ).

Mais ce calcul suppose plusieurs choses :

1° Par la façon même dont il a été conduit, on a négligé l'émission due aux électrons et, en second lieu, on a admis que du mouvement harmonique d'un électron libre résultait une émission lumineuse de même fréquence. Cela fait deux premiers points douteux;

2° On a écrit les équations classiques de l'action du champ électromagnétique sur un électron considéré comme un point : les expériences de détermination de $\frac{e}{m}$ semblent montrer que ces équations sont valables pour les champs constants, et il paraît difficile, tant qu'on ne fera pas intervenir l'histoire antérieure de l'électron, de voir comment elles peuvent ne plus valoir pour les champs variables. Mais, par cela même, on a admis qu'un électron placé dans un champ d'énergie rayonnante constituait un système dynamique possible : le système dynamique le plus simple comprend peut-être tout au moins un tube de force avec un électron à un bout et une charge positive à l'autre.

Quoi qu'il en soit relativement à ces spéculations, il semble bien que c'est dans les équations fondamentales des actions entre l'électricité et l'éther qu'il faut chercher la raison du désacccord entre la mécanique classique et la théorie de Planck : « Il ne s'agit point de modifier nos idées, si tant est que nous en ayons, sur la structure des atomes et des molécules; nous sommes appelés à bouleverser des opinions longtemps admises sur la nature ou même la signification de l'électricité, de l'éther ou du rayonnement. » A. Foch.

Sur la cinétique des réactions chimiques. — Weigert (F.) [*Zeitschr. f. Phys. Chem.*, **87** (1914), 87-92]. — Critique de la classification de Bodenstein en réactions photochimiques primaires et secondaires, discussion de divers cas, particulièrement de la destruction de l'ozone en présence du chlore. L'auteur insiste sur le fait qu'il n'y a pas toujours proportionnalité exacte entre l'énergie absorbée et la masse de substance transformée (polymérisation de l'anthracène et du méthylanthracène). L. Bloch.

Sur la cinétique photochimique. — Bodenstein (M.) [*Zeitsch. f. Phys. Chem.*, **87** (1914) 93-97]. — L'auteur répond aux critiques de Weigert. Le cas de l'ozone doit être réservé jusqu'à ce qu'on ait des résultats expérimentaux plus concordants. Dans tous les autres cas, particulièrement dans la polymérisation de l'anthracène et du méthylanthracène, il ne voit rien qui s'oppose à sa propre théorie, fondée sur l'idée que la transformation d'un molécule s'accompagne de l'absorption d'un quantum $h\nu$. L. Bloch.

Le déclin de l'hypothèse de l'ionisation des solutions salines. — Worley (F. P.). [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 459-467]. — Les partisans de la théorie d'Arrhénius conviennent que les difficultés qui se sont présentées dès le début pour les solutions concentrées et les électrolytes forts n'ont pas été résolues; on reconnaît aujourd'hui que les phénomènes de coloration des solutions salines et de la précipitation ne peuvent plus être invoqués en faveur de l'hypothèse; enfin, l'explication, par cette hypothèse, de l'effet catalytique exercé par les acides, dans le cas de certains phénomènes d'hydrolyse (hydrolyse du saccharose et des éthers sels) présente de très sérieuses difficultés. C'est ainsi que : 1° l'activité catalytique d'un acide fort est notablement accrue par l'addition d'un sel neutre à l'acide; par exemple, la vitesse d'hydrolyse du sucre de canne par l'acide chlorhydrique augmente beaucoup quand on ajoute du chlorure de sodium ou mieux du chlorure de calcium; l'effet produit est absolument opposé à celui que permet de prévoir l'hypothèse d'Arrhénius puisque la concentration de l'ion H est diminuée par l'addition du sel; 2° l'activité d'un acide, au moins d'un acide fort, décroît quand la dilution augmente, contrairement à ce qu'on devrait observer si l'activité était proportionnelle au coefficient de dissociation.

Certains partisans de la théorie d'Arrhénius ont d'ailleurs reconnu que dans les phénomènes précités il fallait faire intervenir non seulement les ions, mais encore les molécules neutres. En réalité, pense l'auteur, l'activité hydrolytique des acides et, d'une façon générale, l'activité chimique des électrolytes doivent être liés intimement à l'activité électrolytique; c'est pourquoi sans doute l'hypothèse d'Arrhénius donne dans quelques cas l'explication des phénomènes; mais elle présente le défaut de trop préciser le mécanisme de la conductibilité, et de ne pas tenir compte du solvant dont le rôle n'est certainement pas toujours négligeable. A. Boutaric.

Technique

Emploi du fontactoscope pour la mesure de la radioactivité des eaux de source. — Engler (C.), Sieveking (W.) et Kœnig (A.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 441]. — L'instrument donne des résultats dignes de confiance si l'on opère dans des conditions bien définies. Les mesures sont exactes à 1 ou 2 pour 100. Pour obtenir les valeurs absolues il faut naturellement tenir compte du facteur de correction de Duane. L. Bloch.

Perfectionnements expérimentaux dans les mesures de radium par les rayons γ. — Hess (V. F.). [*Physik. Zeitschr.*, **14** (1913) 1135-1141]. — Pour obtenir des mesures comparables avec l'appareil de Wulf, il faut que cet appareil et la préparation radioactive soient distants d'au moins 2 m. des parois de la salle. Le nouvel appareil de Wulf perfectionné se prête aussi bien à des mesures absolues qu'à des mesures relatives. Celles-ci se font très vite et très commodément au moyen d'une méthode inspirée de celle de Bronson. L. Bloch.

Note sur l'usage de l'électroscope Wilson Fauwell (H. W.) [*Amer. Journ. of Sc.*, **37** (1914) 510-520]. — Les courants de convexion excités dans la cage par la lampe destinée à éclairer la feuille produisent une perturbation dans la position de cette dernière. Il serait bon de placer la feuille dans le vide[1]. A. Foch.

1. Henriot. *Le Radium* 7 (1910) 41, a obtenu plus simplement la stabilité de l'indication en diminuant le volume de la cage.

Note sur la production d'une flamme de sodium très intense. — **Wood** (R. W). [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 530-531]. — L'intensité lumineuse d'une flamme de sodium dépend surtout de la rapidité suivant laquelle se fait la vaporisation. On a une flamme très intense en utilisant un bec Meker sur la grille duquel on étend un morceau de manchon Auër ; ce manchon offre une grande surface ayant une faible capacité calorifique et un fragment de chlorure de sodium posé par-dessus est très rapidement volatilisé.

A. Boutaric.

Mesures interférentielles de longueurs d'onde dans l'infra-rouge. — **Ignatieff** (A.) [*Ann. d. Phys.*, **43** (1914), 1117-1136]. — On n'a déterminé jusqu'ici des longueurs d'ondes par la méthode interférentielle que jusqu'à 8824 Angström. M. Ignatieff a étendu ces mesures dans l'infrarouge en déterminant la longueur d'onde et la structure des raies 10 830 He, 10 394 Cd et 20 581 He. La première de ces raies s'est montrée double, avec un écart entre les composantes égal à 1,21 Angström environ ; les deux autres raies sont simples. On a employé simultanément et contrôlé l'une par l'autre la méthode phosphoro-photographique et la méthode de la pile thermoélectrique dans la zone centrale. Les radiations mesurées ont été sélectionnées au moyen d'écrans appropriés. Les nombres definitifs diffèrent très peu de ceux de Paschen et sont les suivants :

Paschen.	Ignatieff.	Différence.
10830,32 U. A. He	10830,32 U. A.	0,00 U. A.
20581,12 U. A. He	20581,31 U. A.	— 0,19 U. A.
10394,70 U. A. Cd	10354,51 U. A.	+ 0,04 U. A.

L. Bloch.

Spectres croisés obtenus par la combinaison de différents interféromètres, et leur application à la mesure des différences de longueurs d'onde. — **Nagaoka** (H.) et **Takamine** (T.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 126-136]. — Application de la méthode des spectres croisés de Kundt. Les meilleurs résultats furent obtenus par les combinaisons deux à deux d'un échelon, d'une lame de Lummer et Gehrke et d'une lame de Fabry et Pérot. La combinaison échelon-lame de Fabry et Pérot a donné pour la différence $\delta\lambda$ des satellites — 243 et + 125 de la raie verte du mercure exactement 365 ; pour la différence des deux raies jaunes du mercure 21,0609, exactement celle donnée par Fabry et Pérot.

A. Foch.

Notes sur l'électricité et le magnétisme. — **Gray** (A.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 428-435]. — 1° Comme exemple des phénomènes d'inductions tous les Traités d'électricité indiquent le cas de la force électromotrice engendrée par un essieu se mouvant sur deux rails situés dans un plan perpendiculaire à un champ magnétique. L'exemple paraît mal choisi à l'auteur : même en négligeant la résistance des rails, si l'on suppose le circuit fermé à l'extrémité opposée à l'essieu, la self-induction ne peut demeurer constante quand l'essieu se déplace ; il faut en tenir compte et il en résulte que l'intensité dans le circuit supposé fermé ne pourra demeurer constante. L'exemple du disque de Faraday est bien meilleur, puisque le circuit étant constamment identique à lui-même, aucune variation de self-induction ne peut se produire et l'intensité dans un circuit fermé demeure constante ;

2° La conclusion que la « valeur mécanique » d'un courant dans un circuit fermé n'est pas affectée par la présence d'un aimant permanent (Lord Kelvin : *Electrostatics and Magnetism*, § 571, note) paraît à l'auteur très significative. Si l'on considère un aimant permanent comme formé par un assemblage de circuits de dimensions moléculaires dans lesquels circulent des courants i', l'expression d'énergie totale d'un courant et d'un aimant permanent doit être :

$$T = \frac{1}{2}\left[Li^2 + \Sigma L' i'^2 + 2i\,\Sigma(Mi') + \Sigma\, mv^2\right]$$

L' étant la self-induction des courants particulaires et M le coefficient d'induction mutuelle d'un de ces courants et d'un circuit fermé de self-induction L parcouru par le courant i.

L'auteur développe les conséquences de la formule précédente. Il montre, en particulier, que pour mettre l'hypothèse d'Ampère d'accord avec les faits, il faut supposer très petit le quotient $\frac{A}{L'}$ de l'aire d'un courant particulaire par la self-induction de son circuit.

A. Boutaric.

Nouvelle méthode pour mesurer la composante horizontale du champ magnétique terrestre. — **Schuster** (A.) [*Terr. Magn. a. Atm. Electr.*, **19** (1914) 19-22]. — Soit CT, (fig. 1) l'axe horizontal d'une bobine étalon, dont l'enroulement moyen est projeté en AB, si le courant est i et K la constante de la bobine, la face magnétique en C sera Ki. Pour une valeur convenable de i, il est possible de contre-balancer une autre force magnétique, agissant dans la direction de l'axe de la bobine en C ; un aimant très mobile placé en ce point se dirigera suivant AB. Si CT est incliné sur le méridien magnétique, on peut obtenir les composantes du champ terrestre dans une direction quelconque.

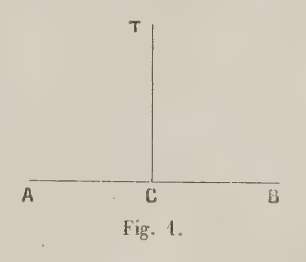


Fig. 1.

Supposons que CT fasse un angle α avec la direction du Nord (fig. 2), si dans cette position le courant dans la bobine augmente constamment, l'axe magnétique de l'aimant suspendu tournera en sens inverse des aiguilles d'une montre, et quand il sera parallèle à AB, on aura $H \cos\alpha = Ki$; cette relation est vraie pour des valeurs petites ou grandes de α. Pour déterminer α, on prend une position CT de l'axe de la bobine voisine de la vraie, et on mesure la déviation produite par un certain courant, puis tout en le maintenant constant, on tourne la bobine jusqu'à ce que la déviation soit égale mais en sens opposé à la première : soit C'T' la nouvelle direction de l'axe, α est la moitié de l'angle T'CT.

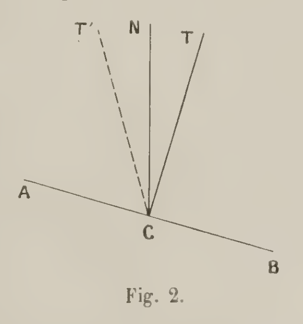


Fig. 2.

Le magnétomètre une fois en place, une détermination de H s'effectue ainsi :

1° Déterminer la position de la bobine quand son axe coïncide avec l'axe magnétique de l'équipage magnétique.

2° Tourner la bobine d'environ 2°, l'angle devant être mesuré à une minute d'arc.

5° Faire passer le courant et mesurer son intensité quand l'axe de l'équipage magnétique est à angle droit de celui de la bobine.

Le tout peut être exécuté en cinq minutes.

E. Salles.

Phénomènes cosmiques

Gradient de potentiel atmosphérique et théorie de sa relation avec d'autres phénomènes présentés par l'électricité atmosphérique, conclusions quant à l'expression de la force électrique entre deux plateaux parallèles chargés. — Swann W. F. G. (*Terrest. magn. Atmosph. Electr.*, **18** (1913) 165-184).

Dans son ouvrage classique sur les gaz ionisés, J. J. Thomson étudie mathématiquement le passage de l'électricité, à travers un gaz ionisé limité par les armatures d'un condensateur plan : le plan médian étant pris comme origine. Mais l'équation différentielle à laquelle il arrive, n'est intégrale que dans le cas où les mobilités des deux ions sont les mêmes. J. J. Thomson suppose de plus que l'on se trouve dans le cas de faibles différences de potentiel appliquées aux armatures, dans ce cas les régions où existe un excès d'électricité libre se trouvent aux voisinage des armatures, et la densité de l'électricité libre est extrêmement faible dans la partie centrale du champ. On doit avoir si X est le champ $\frac{d^2X}{dx^2} = o$ pour $x = o$. M. Swann considère que pour $x = o$ $\frac{d^2X}{dx^2}$ n'est jamais absolument zéro, et que sa valeur dépend de la distance entre les armatures ; il pose donc $\frac{d^2X}{dx^2} = \tau$, pour $x = o$ et arrive ainsi à l'expression

$$\frac{dX}{dx} = 4\pi v\sqrt{\frac{q}{\alpha}}\left\{1 - \left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)\left(\frac{X}{X_0}\right)^2 - \left(\frac{1}{1-\beta}\right)\left(\frac{X}{X_0}\right)^{2\beta} - \varepsilon\left[\left(\frac{X}{X_0}\right)^{2\beta} - 1\right]\right\}^{\frac{1}{2}}$$

ou en exposant $\frac{X}{X_0} = \zeta$

$$dx = \frac{X_0\, d\zeta}{4\pi v\sqrt{\frac{q}{\alpha}}}\left\{1 - \frac{\beta}{1-\beta}\zeta^2 - \frac{1}{1-\beta}\zeta^{2\beta} - \varepsilon\left[\zeta^{2\beta} - 1\right]\right\}^{-\frac{1}{2}} \qquad (1)$$

X_0 est le champ au centre entre les plateaux, q le nombre d'ions produits par c. c. et sec. ou *production*, α le coefficient de recombinaison, v la mobilité des ions, q leur charge.

$$\beta = \frac{\alpha}{4\pi ev} \qquad \varepsilon = \frac{X_0\tau}{4\pi qv}.$$

Pour intégrer cette équation, il faudra introduire une constante arbitraire telle que $\frac{X}{X_0} = 1$ pour $x = o$, il en résulte toutefois que l'intégrale sera infinie si $\varepsilon = o$ et la constante arbitraire sera également infinie, les points pour lesquels $\frac{X}{X_0}$ a une valeur différente de l'unité sont donc à une distance infinie de l'origine, l'armature inférieure sera donc infiniment éloignée du plan médian. Mais si ε n'est pas égal à zéro la constante est finie et les points pour lesquels $\frac{X}{X_0}$ diffère de l'unité sont à une distance finie de l'origine. En donnant à ε une valeur connue, il est possible de déterminer en fonction de cette valeur la distance entre les plateaux, car on peut calculer la valeur de ζ par le plateau inférieur, c'est-à-dire $\frac{X_1}{X_0}$ on déduit en effet

$$\frac{X_1}{X_0} = \left\{\frac{\beta}{1 - \varepsilon(1-\beta)}\right\}^{\frac{1}{2\beta - 2}}$$

il suffit maintenant entre les limites $\zeta = 1$ et $\zeta = \frac{X_1}{X_0}$ pour obtenir la distance en fonction de ε.

Prenons $\alpha = 1{,}1\,10^{-6}$, $v = 1{,}6$ cm. par sec. pour 1 volt par cm. $4{,}7\,10^{-10}$ U. E. S., si $\varepsilon = o$ on trouve 2,76 pour $\frac{X_1}{X_0}$.

Le calcul numérique montre que si l'on appelle H la distance entre les armatures et F le champ en volts par cm au milieu entre les plateaux, la valeur de $\frac{X_1}{X_0}$ change peu, quand on passe de $H = 840$ F à $H = \infty$. Dans ce cas pour le champ terrestre nous pouvons faire $\varepsilon = o$ dans (1).

Pour obtenir la distance de la surface de la terre correspondant aux différentes valeurs de $\frac{X}{X_0}$ ou ζ, il faut tracer la courbe en prenant comme coordonnées

$$\zeta \text{ et } \frac{X_0\zeta}{4\pi v\sqrt{\frac{q}{\alpha}}}\left\{1 - \frac{\beta}{1-\beta}\zeta^2 - \frac{1}{1-\beta}\zeta^{2\beta}\right\}^{-\frac{1}{2}}$$

et mesurer les différentes aires en partant de $\zeta = 2{,}76$ jusqu'aux valeurs diverses pour lesquelles les distances correspondantes sont requises ; opérant ainsi et posant $X_0 = 150$ volts par mètre et $q = 11$, l'auteur a obtenu ainsi un certain nombre de valeurs qui lui ont permis de tracer une courbe. Cette courbe montre que la variation du gradient potentiel avec la hauteur reste appréciable jusqu'à 17 mètres, et que dans le voisinage du sol elle est très appréciable. La théorie fait donc prévoir un fait que l'expérience a vérifié ; mais les variations du gradient potentiel ont été observées jusqu'à une hauteur plus considérable que 17 mètres.

L'auteur a pu de ses calculs déduire une expression permettant de calculer le rapport des ions positifs n_1 par c. c. à celui des ions négatifs n_2 par c. c. pour une valeur quelconque de $\frac{X}{X_0}$, et par suite pour un point quelconque entre les plateaux :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{2}{1 - b\left(\frac{X}{X_0}\right)} - 1$$

$b\left(\frac{X}{X_0}\right)$ étant l'expression

$$\left\{1 - \frac{\beta}{1-\beta}\left(\frac{X}{X_0}\right)^2 - \frac{1}{1-\beta}\left(\frac{X}{X_0}\right)^{2\beta}\right\}^{-\frac{1}{2}}.$$

L'application numérique montre qu'il doit y avoir un très grand excès d'ions + au voisinage du sol, le nombre trouvé expérimentalement 1,2 correspond à ce que la formule donne pour une hauteur de 10 mètres. La formule montre que $\frac{n_1}{n_2}$ dépend de $\frac{X}{X_0}$; mais la hauteur à laquelle correspond une valeur de $\frac{X}{X_0}$ augmente avec X_0 et puisque

$\frac{X}{X_0}$ décroît avec la hauteur, la valeur de $\frac{X}{X_0}$ pour une hauteur donnée augmente avec X_0 et par conséquent $\frac{n}{n_0}$ Là encore la variation de $\frac{n_1}{n_2}$ au voisinage du sol, en fonction du gradient potentiel est plus grande qu'on ne le trouve expérimentalement; cet écart est du reste relié à la cause qui rend trop grande la variation du gradient potentiel avec la hauteur.

L'auteur calcule également le rapport de $n_1 + n_2$ à H H étant le nombre d'ions par c. c.,

$$\frac{n_1 + n_2}{2N} = 2\frac{X_0}{X}.$$

et comme $\frac{X_0}{X}$ est plus petit que l'unité, $n_1 + n_2$ est < 2, et comme au voisinage de la surface $n_2 = o$

$$\frac{N_1}{N} = 2\frac{X_0}{X_1}$$

Il s'en suit que le nombre d'ions + aussi bien que le nombre d'ions N correspondant à l'état d'équilibre

$$q = \alpha N^2 ; \frac{X}{X_0} = 2,76$$

comme nous avons vu, en conséquence $\frac{N}{n} = 1,585$.

On doit s'attendre à ce que la conductibilité moyenne qui est proportionnelle à $n_1 + n_2$ et à $\frac{X_0}{X}$ décroisse quand X_0 croît, et que le rapport de la conductibilité positive à la négative augmente avec X_0.

L'auteur montre pourquoi on doit observer une variation apparente de la production avec la hauteur; il étudie aussi le cas d'un condensateur dont les armatures seraient séparées par une distance relativement faible; dans ses calculs pour ce dernier problème, il ne tient pas compte de la diffusion.

On remarquera que dans cet ensemble de recherches l'auteur n'a envisagé qu'une seule catégorie d'ions, ce qui restreint la portée de ses résultats. Ed. Salles.

Mesure de la conductibilité électrique de l'atmosphère, et remarques sur la théorie de la mesure de la radioactivité atmosphérique. — Swann (W. F. C.) [*Terr., Magn. atmosph. Électr.*, **19** (1914) 23-57]. — Pour mesurer la conductibilité électrique de l'air, on emploie une méthode due à Gerdien et consistant à faire passer un courant d'air rapide dans un condensateur cylindrique, dont l'armature intérieure est chargée, l'extérieure mise au sol; on étudie la déperdition pendant un temps donné de l'électrode chargée positivement et négativement, et on en déduit la valeur de la conductibilité de l'air. Le courant d'air est suffisamment rapide pour que la saturation ne puisse être atteinte et qu'il y ait proportionnalité entre le courant et la différence de potentiel. A Potsdam, dans le même but, on mesure la déperdition d'un fil chargé de 20 mètres de long, placé à l'intérieur d'un cylindre en toile métallique de 50 cm de diamètre; le fil est chargé d'abord positivement puis négativement. Schering a trouvé que si le rayon du cylindre de toile métallique est de plus de 50 cm, la loi d'Ohm se vérifie jusqu'à 300 volts.

C'est à cette seconde méthode que ce Mémoire est consacré, on y recherche quelles sont les conditions pour que la loi d'Ohm soit applicable, et d'autre part, quelles perturbations peuvent résulter du fait que le cylindre, étant placé au-dessus du sol, doit prendre une charge négative pour que, bien que relié au sol, il se maintienne au potentiel zéro, par champ atmosphérique normal. L'auteur trouve que dans des conditions qui peuvent fréquemment se produire, la conductibilité trouvée peut n'être que 60 pour 100 de la vraie, mais dans toute son analyse il n'envisage que les petits ions, et ne se préoccupe pas des gros, qui sont pourtant en nombre considérable.

Il est difficile de se faire une idée de ce que de semblables mesures signifient, et quelle est la proportion de gros ions captés suivant que l'air est plus ou moins agité, il est d'autre part extraordinaire, qu'alors qu'il y a huit ans, Langevin et Moulin ont indiqué une technique irréprochable et commode pour mesurer, la concentration totale des ions présents dans l'air, on s'attarde encore dans des observatoires à utiliser des procédés aussi préhistoriques, incapables de fournir des mesures précises.

E. Salles.

Thermo-ions et l'origine des magnétismes solaire et terrestre. — Barnett (S. J.) [*Nature*, **93** (1914) 109-110]. — Si le magnétisme de la terre et du soleil est dû au thermo-ions animés d'un mouvement de rotation, la théorie du magnétisme de la matière se divise en deux classes :

a) Si la matière est magnétique, et consiste en systèmes moléculaires passédant des moments magnétiques individuels, la rotation autour d'un axe donné exercera un couple sur chaque système individuel, il y aura ainsi magnétisation du corps s'il était neutre suivant l'axe de rotation.

b) La gravitation les forces électriques, agissant différemment sur les constituants positifs ou négatifs de la matière, ou une centrifugation différentielle ou quelque autre cause peuvent donner naissance à une densité en volume d'électrisation à travers toute la masse d'un corps en rotation, et il résultera, des courants de connection ainsi formés, un champ magnétique.

L'auteur considère comme nouvelle l'hypothèse qu'une densité en volume électrique constante, peut avoir été produite par l'émission d'électrons négatifs par la matière constituant la terre et le soleil. Il est probable que les magnétismes terrestre et solaire ont pour cause les deux effets a et b. Ed. Salles.

L'effet de l'ionisation de l'air sur les oscillations électriques et son influence sur la télégraphie sans fil à longue portée. — Howe (G. W. E) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 213-215]. — Remarques à propos du mémoire publié sous ce titre par Barton et Kilby[1]. Si la conductibilité de l'air est due à des ions de dimensions moléculaires, Eccles a montré que, la conductibilité croissant, la vitesse de propagation augmente, puis diminue; avec une conductibilité du genre de celle qui produit les fuites dans les condensateurs, la vitesse de propagation ne peut que décroître. Selon l'auteur, qui ne détaille d'ailleurs pas les raisons de son affirmation, les résultats de Barton et Kilby seraient parfaitement en accord avec la deuxième hypothèse, de sorte que « leur conclusion d'une preuve expérimentale à l'appui de la théorie de Eccles semble injustifiée ». A. Foch.

Sur la présence de certaines lignes du magnésium dans les spectres stellaires. — Baxandall (F. E.) [*Proc. Camb. Phil. Soc.*, **17** (1914) 323-325]. — L'auteur rapproche les résultats récemment publiés par Fowler sur de « nouvelles séries de lignes dans le spectre d'étincelle du magnésium[2] » de certaines données du

1. *Phil. Mag.*, **26** (1913) 567. — *Le Radium*, **10** (1913), 384.
2. *Proc. Roy. Soc.*, **89** (1913) 133.

« catalogue de 470 étoiles brillantes » édité par le *Solar Physics Committee* en 1902. Voici le tableau de comparaison qu'il établit :

Etincelle du magnésium (Fowler).	α du Cygne.	α du Grand chien.
4384,86	»	4384,7
4390,80	4391,0	4391,0
4428,20	4428,7	4428,7
4434,20	4434,1	4434,4

La ligne 4391,0 appartiendrait non au magnésium mais au prototitane, qui possède la ligne stellaire 4391,19, étant donné que toutes les « enhanced lines » du titane sont représentées dans les spectres stellaires.

Des photographies stellaires meilleures ont été obtenues récemment à South Kensington ; elles permettent de conclure avec une grande vraisemblance que les trois autres lignes du tableau précédent appartiennent bien au magnésium malgré l'écart de 0,1 à 0,2 d'Angström qui subsiste encore entre les déterminations faites par Fowler au laboratoire et les déterminations faites sur les spectres stellaires.

La raie 4481 du magnésium qui est très intense dans le spectre de Fowler fournissent aussi les raies en discussion, est à peu près à son maximum d'intensité dans les spectres des étoiles comme α du Cygne et α du Grand-Chien, où l'on voit que les autres raies semblent aussi exister.

L. Dunoyer.

REVUE DES LIVRES

Traité de physique. — **O. D. Chwolson**. Traduit par **E. Davaux** avec notes sur la Physique théorique par **E.** et **F. Cosserat**. T. V; Fasc. 1 : Champ magnétique variable [1 vol., 16 × 22, 266 p. (Hermann) (1914)].

On pouvait s'attendre à retrouver dans ce fascicule la précieuse abondance de documentation de tout l'ouvrage. Disons tout de suite que l'attente n'est pas trompée. Mais on y rencontre de plus — et c'est là, à notre avis, le vif intérêt du fascicule — l'exposé assez complet, fort net, et en même temps assez prudent de plusieurs théories modernes que l'on ne pouvait trouver jusqu'ici dans aucun ouvrage de langue française. Afin d'éviter une fastidieuse répétition de démonstrations ou une non moins fâcheuse complication de notations, l'auteur place au début de ce fascicule, consacré au champ magnétique variable, un abrégé de calcul vectoriel — où sont employés les symboles introduits par Curie et utilisés depuis par de nombreux auteurs[1] pour désigner les vecteurs polaires ou axiaux et les opérations sur ces vecteurs. — Au texte russe original a été ajouté un paragraphe sur les relations mutuelles des diverses espèces de champs vectoriels ou tensoriels et sur l'application des lois de symétrie de Curie à la physique cristalline.

Les deux chapitres suivants traitent uniquement de questions classiques : phénomènes d'induction, application aux bobines d'induction, aux courants alternatifs et aux transformateurs; l'énergie du champ magnétique conduit à exposer la théorie de Maxwell, ou plus exactement, comme le fait remarquer l'auteur, à poser les équations de Maxwell; la théorie du vecteur radiant de Poynting, la propagation des ondes électro-magnétiques et la mesure de v terminent le troisième chapitre.

Avec le chapitre IV, nous revenons aux théories modernes; on y expose la théorie électronique : après avoir indiqué les diverses hypothèses qui se trouvent à la base (l'auteur en compte 6 fondamentales), on écrit les équations de Maxwell sous forme électronique et on indique leur intégration, sous leur nouvelle forme, au moyen des potentiels retardés. Les expressions des masses transversale et longitudinale sont obtenues dans la théorie d'Abraham et indiquées dans l'hypothèse de Lorentz. Enfin, MM. Cosserat ont ajouté une note sur la notion d'action dans la dynamique de l'électron.

Le dernier chapitre du fascicule est consacré à l'exposition assez complète et assez prudente du principe de relativité. L'influence du mouvement de la Terre sur les phénomènes optiques ou électromagnétiques, les expériences de Michelson, Rayleigh, Trouton, etc., conduisent aux formules de transformation de Lorentz et à la forme que donna Poincaré à ces dernières. Vient ensuite l'exposé du principe de relativité d'Einstein, soigneusement posé comme un « axiome affirmant que l'on ne peut réussir » à constater le mouvement rectiligne de la Terre par rapport à l'éther, alors que les expériences indiquent simplement que « l'on n'a pas réussi ». De ce principe découlent les conséquences paradoxales bien connues : négation du temps absolu — impossibilité de vitesses supérieures à celles de la lumière — nouvelles expressions de la masse et de la force — coefficient d'inertie de l'énergie, avec ses curieux corollaires sur le « poids » de l'énergie ou la variation de la masse d'un corps avec son énergie interne — déviation des rayons lumineux dans un champ de gravitation, etc.

La fameuse conception de Minkowski sur l'univers considéré comme une individualité constituée par l'union indissoluble de l'espace et du temps et la forme si curieusement symétrique donnée par lui aux équations de Lorentz précèdent une conclusion générale, très réservée dans son objectivité, sur les théories relativistes. **A. Foch.**

1. Citons simplement Appell et Langevin dans l'édition française de l'*Encyclopédie des Sciences mathématiques*.

Photo-chemistry. — **Sheppard (S. E.)** [1vol. 16 × 22, 460 p., Longmans, Green and C° Londres, 1914, prix : 12/6].

Dans le traité de photochimie que publie M. Sheppard, les premiers chapitres sont consacrés à la physique des radiations, aux sources de lumière et aux instruments de mesure, les suivants aux transformations chimiques provoquées dans la matière sous l'influence de l'absorption de la lumière; vient ensuite l'exposé des conditions dans les-

quelles la genèse de la lumière est due à des modifications chimiques ou en est accompagnée ; cet exposé est précédé d'un chapitre sur les actions d'ionisation dues à la matière radiante et suivi d'un chapitre final sur la photosynthèse organique. L'auteur a donc fait entrer dans ce traité beaucoup plus de matières qu'on n'en met d'ordinaire par convention sous la rubrique de Photochimie, et cela tantôt à bon droit (lumière produite par les flammes, par ex.), quelquefois pour des rayons dont la légitimité peut paraître contestable (fluorescence et surtout ionisation dans les gaz par les rayons cathodiques). Il ne pouvait donc être question, malgré l'étendue assez considérable du livre, de faire une étude complète des réactions influencées par la lumière, et l'auteur s'est surtout préoccupé, dit-il, de choisir des exemples de réactions-types et de venir en aide aux chercheurs en leur indiquant des hypothèses conductrices dont la plus suggestive lui a paru être la formation sous l'influence des radiations d'ions complexes métastables qui constituent une véritable image latente du trajet des rayons. Le chapitre V est particulièrement intéressant à cet égard.

Le livre de M. Sheppard, dans lequel ont été réunis beaucoup de documents sur des sujets encore fort incomplètement connus, ne manquera pas d'intéresser un grand nombre de physico-chimistes. Les lecteurs français se demanderont çà et là pourquoi l'auteur a ignoré ou négligé des travaux publiés dans notre langue et qui sont particulièrement intéressants pour certaines questions. Je citerai par exemple à propos de la fluorescence les recherches de M. Urbain et aussi celles de M. Brüninghaus sur le rôle de la dilution dans la fluorescence cathodique, d'autre part à propos de la phosphorescence du phosphore le travail de MM. Bloch [v. *Le Radium*, **5**, 1908). On n'a peut-être pas fait d'ailleurs suffisamment état des travaux des dernières années, ce qui est fâcheux dans un ouvrage traitant de sujets dont l'aspect varie si rapidement. Il faut d'ailleurs convenir que cet état actuel de la photochimie rendait particulièrement difficile la tâche que M. Sheppard s'était imposée; on doit lui savoir gré de l'avoir entreprise.

R. Mouton.

Chemistry and its Borderland. — Stewart (A. W.) [1 vol. 16 × 22, 314 p., Longmans, Green et Cie, Londres, 1914].

Ce livre est une intéressante mise au point de questions actuelles touchant de près la chimie. C'est avant tout un ouvrage de vulgarisation mais de haute vulgarisation où le savant puisera une connaissance générale des matières sur lesquelles il n'est pas spécialisé. Voici la liste des chapitres : *Les ramifications de la chimie. — Les sciences dont la chimie est tributaire. — Les relations entre la chimie et l'industrie. — L'immunisation au point de vue chimique et quelques problèmes analogues. — Les colloïdes et l'ultramicroscope. — Les applications du spectroscope. — La chimie dans l'espace. — Les gaz inertes et leur place dans la classification. — Le Radium. — Le Niton. — La transmutation. — La nature des éléments. — Les problèmes chimiques à résoudre. — Les méthodes de la recherche chimique. — L'organisation de la recherche chimique.*

Mieux que tous les discours cette liste montre l'intérêt des questions traitées. Sans nul doute une traduction française de cet ouvrage serait accueillie avec faveur par les milieux scientifiques et même, plus généralement, par tous ceux qu'intéressent, en France, les progrès des sciences.

A. Boutaric.

Recherches expérimentales sur la conductibilité électrique de quelques liquides purs. — Carvallo (J.) [1 broch. 16 × 22, 140 p., Gauthier-Villars, Paris, 1915].

En entreprenant ce travail son auteur a eu pour objet, d'effectuer des mesures de conductibilité sur des liquides purifiés avec le plus grand soin ; ces liquides sont SO^2, l'ammoniac liquéfié, l'acétone, les alcools méthylique et éthylique, les acides cyanhydrique et l'acide iodhydrique liquéfié. La conductibilité varie quand le courant a traversé le liquide pendant un certain temps : on constate une diminution avec l'éther, les carbures saturés, l'ammoniac, l'anhydride sulfureux, l'acétone ; une augmentation suivant les cas pour les deux derniers corps que je viens de citer, une franche augmentation pour l'alcool éthylique, rien pour l'alcool méthylique. Il se produit dans le liquide des transformations chimiques ou des transports, et dans le deuxième cas l'électrolyse peut éliminer toutes les impuretés. Si l'épuration n'est pas complète, c'est qu'il s'établit un équilibre entre l'entraînement électrique des impuretés et les phénomènes de diffusion et de convection. En ce qui concerne SO^2, on ne peut le débarrasser de SO^3 que par épuration électrique ou par une série de rectifications dans le vide et dans l'obscurité, car SO^2 se décompose à la lumière suivant la formule $3SO^2 = S + 2SO^3$. Pour certains liquides il est nécessaire de dépasser une certaine limite du champ, les régimes limites dépendent du mode de préparation pour un même corps.

Le fait que la conductance apparente limite d'un corps, est indépendante du champ, ne peut constituer comme on l'a cru un critérium de pureté.

Les régimes limites fournis par SO^2, l'ammoniac, l'éther et les carbures saturés présentent des caractères semblables, rappelant ce qui se passe pour la conductibilité électrique des gaz ; les trois premiers corps n'ont comme les derniers aucune conductibilité propre appréciable. Il est, d'autre part, impossible de nier ou d'affirmer l'existence d'une conductibilité propre de l'acétone, l'alcool éthylique de l'alcool méthylique ; si elle existe elle est inférieure à $1{,}2.10^{10}$ à 15° pour l'acétone, $0{,}9.10^{-8}$ 17° pour l'alcool éthylique, à $8{,}10^{7-}$ pour l'alcool méthylique, et, $1{,}1.10^{7}$ pour l'acide cyanhydrique à 0°.

Les solutions de S et SO^3 dans SO^2 liquide présentent des propriétés photoélectriques difficiles à interpréter, la durée de passage du courant jouant un certain rôle.

Les méthodes de mesure ont été étudiées avec soin, les manipulations chimiques ont été exécutées avec un souci tout particulier de n'opérer que sur des corps particulièrement purs. C'est, en somme, un mémoire important pour l'étude des conductibilités.

E. Salles.

Électronique et Biologie. — Achalme [1 vol., 25 × 16, 728 p. Masson, Paris 1915].

On éprouve quelque peine à définir le genre auquel appartient le gros livre qu'a écrit M. Achalme. On le trouve tout d'abord divisé en 4 parties dont chacune a l'apparence d'un petit traité ; les sujets auxquels elles se rapportent sont ordinairement considérés comme assez indépendants. Le lien qui les unit d'une manière assez peu apparente au premier abord est une thèse personnelle à l'auteur, à savoir que le mode d'action des ferments tient à leur structure colloïdale et aux échanges d'électrons entre le ferment et la matière à transformer que permet cette structure.

La première partie du livre donne donc des *notions d'électronique*, et il y est question de toutes les sortes de rayonnements, de leur origine et de leur nature, ainsi que

des ions électrolytiques et des ions gazeux (178 p.); la seconde partie traite de quelques *transformations vitales de l'énergie* dans leurs rapports avec la théorie électronique, et l'auteur y parle d'une part de la phosphorescence et de la production de lumière par les êtres vivants, d'autre part du courant électrique et de la production d'électricité par les êtres vivants (110 p.); la troisième partie se rapporte aux *phénomènes catalytiques* dont l'auteur modifie la définition suivant ses vues personnelles assez notablement pour pouvoir parler d'action catalytique de la chaleur (157 p.) ; enfin dans la quatrième partie, on trouve, à propos des *actions diastasiques*, un exposé des conceptions actuelles relatives à l'état colloïdal et au mouvement brownien, puis tout ce qui concerne les lois d'action des diastases, l'origine et ce qu'on sait des propriétés de ces matières et la manière dont l'auteur propose d'expliquer leur mode d'action.

L'idée fondamentale autour de laquelle tout cet ensemble est groupé ne paraît pas trop précise et ne se prêtera guère, je crois, à être appuyée ou infirmée par l'expérience; l'explication de la spécificité des diastases fondée sur la tension électrique du granule ne m'a pas paru très claire, et je le regrette beaucoup, car la spécificité de beaucoup de réactions biologiques est aussi facile à constater qu'il est difficile d'en fournir une explication physico-chimique.

Au reste, l'ouvrage a été écrit avec soin ; la bibliographie des sujets si divers qui se suivent a été consciencieusement dépouillée par l'auteur; celui-ci a mis tout son soin à exposer sans le moindre appareil mathématique un grand nombre des connaissances les plus récemment acquises en physique, et il a le plus souvent réussi à le faire correctement, en sorte que beaucoup de personnes pourront lire l'ouvrage avec fruit, tant pour la partie physique que pour la partie biologique, si elles ont soin de tenir compte de ce que certaines définitions (catalyse) ou certaines idées sont personnelles à l'auteur, ce dont elles sont d'ailleurs averties dans le texte même. Je ferai seulement toutes réserves pour les notions de thermodynamiques et ne chercherai pas à relever, pour le reste, les imprécisions ou les erreurs de détail qui se glissent forcément dans un ouvrage aussi considérable où sont traitées des questions très diverses. Je rappellerai seulement en passant que les idées d'Etard sur les chlorophylles (p. 361) ne sont plus guère admises. Je me bornerai pour conclure à exprimer l'opinion que ce livre pourra rendre de réels services à la manière d'un ouvrage de vulgarisation et permettra par suite à ses lecteurs de se faire une idée assez bonne de sujets dont ils n'ont pas besoin de faire une étude approfondie; mais il me paraît regrettable qu'il ait été conçu dans cette forme, et que tant de travail et d'érudition aient été mis au service d'une thèse fort incertaine.

H. Mouton.

Relation entre la constitution chimique et la coloration des corps organiques. — **Meyer** (**A.**) [1 broch., 15×22, 48 p., Hermann, Paris, 1914].

C'est un problème particulièrement intéressant, que celui de la prédilection de certaines molécules organiques pour des radiations lumineuses déterminées, et nombreux sont les chercheurs qui ont cherché à l'élucider; aussi doit-on savoir gré à M. Meyer d'avoir résumé dans une brochure l'état actuel de ses connaissances sur la question.

Le Mémoire est divisé en deux parties. Dans la première l'auteur étudie d'abord les chromophores, la relation entre l'activité chimique d'un corps et son pouvoir absorbant d'une part, et son état de non-saturation de l'autre, puis les deux auxochromes qui peuvent faire varier la coloration d'un chromogène.

Dans la seconde, il montre comment on peut utiliser l'examen spectroscopique, pour la détermination de la constitution des corps, et son application à divers problèmes comme la transposition dans la formation des sels des colorants du groupe de la rosaniline, et la théorie des indicateurs colorés. La brochure se termine par une volumineuse bibliographie, témoignant chez l'auteur d'une conscience rare dans la documentation. **E. Salles.**

Tables of Physical and Chemical Constants and Some Mathematical fonctions, par **Kaye** (**G. W. C.**) et **Laby** (**T. H.**) [Longmans, Green et Cie, Londres 1911].

Les auteurs ont réuni dans ce volume les déterminations les plus récentes de quelques constantes physiques et chimiques importantes. Dans ce but, ils ont utilisé les données des tables de Landolt-Börnstein et Meyerhoffer et les valeurs de quelques constantes déterminées au National Physical Laboratory de Londres.

L'ouvrage est divisé en neuf chapitres : Physique générale et astronomie, chaleur, son, lumière, électricité, magnétisme, radioactivité et ionisation des gaz, chimie et mathématiques. Un index des matières termine l'ouvrage. De nombreuses références bibliographique permettent aux lecteurs de se reporter aux mémoires originaux.

Une mention spéciale doit être faite de l'exécution typographique du volume : toutes les tables de nombres sont composées en caractères bien visibles, les données importantes sont imprimées en caractères gras. Le format (16 × 25) est bien choisi et permet de grouper toutes les données essentielles dans un volume de 150 pages.

L'additivité des propriétés diamagnétiques et son utilisation dans la recherche des constitutions. — **Pascal** (**P.**) [1 broch. 16-22, 26 p., Hermann, Paris, 1913].

Dans cette conférence qui constitue un exposé très étendu d'un nouveau chapitre de la chimie physique, M. Pascal nous montre tout d'abord les relations d'additivité dans les composés organiques, et la possibilité d'affecter chaque corps simple d'un coefficient d'aimantation moléculaire gardant une valeur constante dans les combinaisons organiques simples. Les liaisons, les doubles en particulier amènent une diminution du diamagnétisme moléculaire; au contraire, si la molécule contient un atome de carbone tertiaire ou quaternaire, ou un noyau aromatique, il y a une exaltation qui augmentera avec la complication nucléaire. M. Pascal en partant de ces résultats fait le calcul pour l'aldéhyde cinnamique, et le résultat expérimental présente un accord remarquable avec le calcul.

La deuxième partie indique comment on peut appliquer ces relations au calcul des coefficients d'aimantation moléculaire, à la recherche des cas d'énolisation ou de quénonisation partielle, enfin à la stéréochimie et à la théorie des valences. Dans le cas de ce dernier problème M. Pascal montre comment apparaît de façon évidente la correspondance rigoureuse du nombre des valences supplémentaires et du nombre de sauts brusques possibles du diamagnétisme atomique. **Ed. Salles.**

La chimie physique et la pensée scientifique. — **Lewis** (**W. C. Mc C.**) [1 broch., 16×2, 20 p., Liverpool Univ. Press., 1911].

Conférence dans laquelle l'auteur examine l'aspect purement scientifique de la recherche, en particulier dans la chimie physique. **E. Salles.**

Le Gérant : Pierre Auger.

75 695. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurs.

JACQUES DANNE

(1882-1919)

Après une interruption de près de cinq années dans la publication du journal *Le Radium*, par suite du trouble mondial dû à l'initiative des Empires centraux et dont les conséquences ont eu pour effet de concentrer toutes les manifestations de l'activité humaine vers un seul but de destruction, nous ne pensions pas que ces pages se rouvriraient quelques semaines après que la tombe de notre regretté fondateur : Jacques Danne se fût à jamais fermée sur lui.

Que notre souvenir attristé aille dans un même élan de douleur vers ceux de nos collaborateurs tombés au champ d'honneur au début de cette guerre : Marcel Moulin et Jean Danysz.

* * *

Jacques Danne s'est éteint le 8 mars 1919, après une courte maladie. Il était né à Paris en 1882. Ses premières études eurent lieu au lycée Montaigne, puis au lycée Saint-Louis. De la variété de l'enseignement reçu au lycée, son esprit s'était attaché particulièrement à l'étude des mathématiques, de la physique et de la chimie.



JACQUES DANNE

Ses humanités terminées, il était entré en 1897 à l'École de Physique et Chimie de Paris, dont le programme d'études et la nature de l'enseignement constituaient pour lui l'idéal des connaissances de base et de formation de l'esprit nécessaires au libre développement ultérieur du chercheur. Il tira de cet enseignement, fait par des maîtres éminents, le maximum de profit et d'une promotion d'élite, il sortit avec le n° 1 parmi les ingénieurs-physiciens.

Au cours de ses études à l'École, l'un de ses maîtres avait porté son attention sur lui, et lorsque Curie l'invita à venir travailler à ses côtés, ce fut pour Jacques Danne la récompense la plus belle qui pût lui être offerte. Aussi, dès sa sortie de l'École, méprisant les quelques semaines de repos qu'il aurait pu prendre alors, entra-t-il au Laboratoire de l'École où Curie et Mme Curie venaient de faire de si intéressantes recherches et une si importante découverte.

Au contact permanent de tels maîtres, Jacques Danne acquit l'esprit de recherches scientifiques qui lui donna, dans sa courte vie, les satisfactions qui s'attachent aux travaux de recherches.

Préparateur de Curie, à la Faculté des Sciences, lorsque celui-ci fut sollicité pour y faire un cours de radioactivité, il continua cette fonction pendant quelques années avec Mme Curie, lorsque son maître disparut prématurément. Entre temps, il continuait ses recherches en radioactivité au Laboratoire de la Faculté des Sciences de Mme Curie.

De nombreuses notes présentées à l'Académie des sciences résumant les travaux faits, marquent ses années de passage au Laboratoire[1].

En 1904, Jacques Danne avait fondé le Journal de Physique *Le Radium*. Le premier fascicule paru est du 15 juillet 1904[2] ; le Comité de Direction compre-

1. Notes sur l'Émanation du radium et son coefficient de diffusion dans l'air (en commun avec P. Curie). — *C. R.*, **137** (1903).

Sur la disparition de la radioactivité induite par le radium sur les corps solides (en commun avec P. Curie). — *C. R.*, **138** (1904).

Sur la disparition de l'activité induite par le radium après le chauffage des corps activés (en commun avec P. Curie). — *C. R.*, **138** (1904).

Sur les gisements radifères d'Issy-l'Évêque (Saône-et-Loire). — *Le Radium*, **2** (1905) 33.

Sur la radioactivité induite (P. Curie et J. Danne). — *Le Radium*, **2** (1905) 209.

nait alors, en dehors des savants qui le constituent actuellement, quelques personnalités médicales. En fait, la publication à ses débuts avait réservé une place importante aux applications médicales du radium et des radiations. Le développement important des recherches poursuivies pendant les années qui suivirent, aussi bien en radioactivité que dans les applications médicales, créèrent l'obligation de séparer la partie purement physique de la partie médicale, et dès l'année 1909, la publication devint entièrement physique; la partie applications médicales du radium et des radiations à la médecine et à la biologie devait faire l'objet d'une publication différente que l'intérêt des recherches médicales justifiait[3].

La direction donnée alors à la publication en fit un élément apprécié des chercheurs. Les buts que nous nous étions proposé d'atteindre se résumaient dans les directives suivantes : publier les mémoires originaux des travaux effectués dans les laboratoires de radioactivité, de physique et de chimie-physique, travaux apportant une contribution nouvelle à l'étude des sciences de la radioactivité, des radiations et de l'ionisation, — publier des traductions ou des extraits des mémoires étrangers, — publier des analyses de travaux déjà publiés dans d'autres revues, — publier une bibliographie aussi complète que possible et régulièrement tenue à jour de tout ce qui paraissait dans le monde entier concernant les matières traitées, — publier aussi souvent que les circonstances l'exigeaient des tableaux de constantes concernant les mêmes questions.

En ce qui concerne plus particulièrement les analyses, Jacques Danne attachait une importance particulière à ce qu'elles fussent aussi développées que l'intérêt du travail le demandait; l'exposition et la mise en valeur de l'originalité de la recherche, des méthodes suivies, des appareils employés, les résultats obtenus et la critique du travail devaient dispenser le lecteur d'avoir recours au mémoire original. Ces analyses étaient confiées à des collaborateurs qualifiés et chacune d'elles donnée plus spécialement à celui d'entre eux dont les recherches personnelles avaient trait à un sujet analogue à celui analysé.

Au même titre que les mémoires originaux, les analyses pouvaient comporter des figures, des tableaux, des planches, chaque fois que l'intérêt de l'exposition devait en être accru.

Jacques Danne apportait à cette publication la plus grande partie de son temps : il avait toujours présent à l'esprit le souci de tenir les chercheurs au courant de tous les travaux exécutés, et il considérait que leurs analyses devaient suivre aussi près que possible la publication du mémoire.

Pour la reprise de la publication, en 1919, Jacques Danne avait songé à augmenter le Comité scientifique et à étendre le programme de la Revue à toutes les radiations et en particulier à l'optique-physique et à la chimie-physique. Afin de faire disparaître la discontinuité due à la suspension de la publication pendant la guerre, il avait pensé à publier peu à peu une revue d'ensemble des travaux importants effectués pendant cette période. Une nouvelle rubrique : *Lettres à l'Éditeur*, devait permettre également la publication de notes dont l'intérêt, pour grand qu'il soit, ne faisait pas l'objet d'un mémoire.

Une partie annexée dans la feuille mince devait renseigner les lecteurs concernant la vie scientifique et universitaire, les programmes de cours et de Conférences, les Congrès, les expositions, les informations et nouvelles diverses, les instruments nouveaux, catalogues et notices, les brevets, la nécrologie.

Nous nous efforcerons dans la reprise de la publication de tenir compte de ces nouveaux projets.

En 1907, Jacques Danne avait créé le *Laboratoire d'Essais des substances radioactives* de Gif, où il avait réuni la documentation la plus complète concernant les questions de radioactivité. Ce Laboratoire était ouvert de la façon la plus large à tous les chercheurs; tous ceux qui y ont passé ont encore le souvenir de l'accueil sympathique qu'ils y ont trouvé.

Jacques Danne était membre de plusieurs Sociétés scientifiques : Société de Physique, — Société Chimie-Physique, — Société des Ingénieurs civils, — Société d'Électricité, — Société pour l'avancement des Sciences, — Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, — Société de Radiologie.

A ses qualités de savant, Jacques Danne joignait une bonté extrême. Tous ceux qui l'ont connu attachent à sa mémoire les plus attristés regrets.

· Sur les courbes de radioactivité induite obtenues par MM. Sarazin et Tommasina. — *Le Radium*, **5** (1908) 71.

Sur un nouveau produit radioactif de la série de l'uranium. *Le Radium*, **6** (1909) 42.

Sur la nécessité de créer un étalon international de radium. *Le Radium*, **7** (1910) 221.

Sur un émanateur intensif et sur un émanatomètre à lecture directe. *Bull. Soc. Radiol. méd. Paris*, (1912) 106.

Sur les unités de quantités d'émanation (Conférences de Radiumbiologie, 1913).

Sur les mesures en radiumthérapie (Conférences de Radiumbiologie, 1913).

2. La publication de 6 numéros dans le premier semestre de 1904 avait précédé celle du 15 juillet. Mais il s'agissait tout au début, d'une revue de vulgarisation scientifique.

3. Cette publication qui avait pris en 1914 la forme d'une *Revue de Radiumthérapie* et également interrompue par la guerre, reprendra incessamment sous le nom de *Journal de Radiobiologie*.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Contribution à l'étude de l'ionisation par choc

Par BIANU

[Faculté des Sciences de Paris, laboratoire de Mme Curie].

En étudiant l'ionisation de la vapeur d'eau par les rayons α du polonium[1] et en traçant la courbe de saturation j'avais remarqué un désaccord entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

Dans le présent travail je me suis proposé d'étudier le phénomène de l'ionisation par choc entre deux plateaux parallèles, dans l'air et dans le cas de la vapeur d'eau. Les résultats des diverses expériences ont été comparés à la théorie de l'ionisation par choc développée par M. Townsend[2]. Désignons par n_0 le nombre d'ions (répartis uniformément) produits entre les plateaux par une cause ionisante quelconque; par n le nombre total d'ions (n_0 + les ions produits par choc); par l l'écartement entre les deux plateaux et par α le nombre d'ions produits par choc (et supposés identiques aux autres) par un ion négatif sur un parcours de 1 cm.

Le nombre d'ions contenus dans une couche d'épaisseur dx, supposée à la distance x de l'électrode positive, sera $\frac{n_0}{l}\,dx$; dx étant très petit on peut admettre que ces ions produisent d'autres par choc seulement sur le trajet x, de sorte que le nombre d'ions reçus par le plateau positif sera[3] : $\frac{n_0}{l}\,dx \times e^{\alpha x}$ et le nombre total d'ions sera donné par :

$$n = \int_l \frac{n_0 e^{\alpha x}\,dx}{l} = \frac{n_0\,(e^{\alpha l} - 1)}{\alpha l}.$$

$\frac{n}{n_0}$ est donné par la courbe du courant en fonction de la différence de potentiel entre les plateaux et de la relation (1) $\frac{n}{n_0} = \frac{e^{\alpha l} - 1}{\alpha l}$ on déduit la valeur de α en fonction de la tension en volts par cm.

La relation (1) s'applique donc dans le cas de deux plateaux parallèles et lorsque l'ionisation est uniforme. Cette relation s'applique aussi dans le cas d'une ionisation uniforme suivant les lignes de force du champ et en général lorsque dans chaque plan parallèle aux plateaux le nombre d'ions est le même.

Pratiquement on peut réaliser ces conditions en employant comme cause ionisante les rayons X ou les rayons émis par les corps radioactifs.

Si l'on se sert des rayons α, par exemple, il faut les canaliser dans la direction des lignes de forces et dans ce cas il faut que le commencement de la courbe de Bragg se trouve entre les plateaux, ou les canaliser dans une direction parallèle aux plateaux. Dans les expériences que j'ai faites, j'ai employé cette dernière disposition.

L'appareil se compose donc de deux plateaux, l'un A qui par intermédiaire de la tige H et la pièce E, est mis en communication avec une des paires de cadrans d'un électromètre et l'autre B chargé à divers potentiels par la batterie V. La tige H est isolée du couvercle

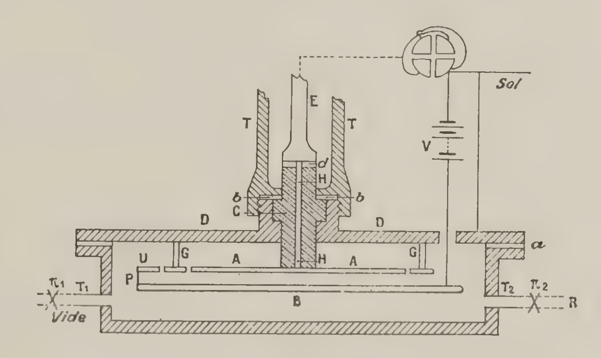


Fig. 1.

D qui est au sol, par la pièce en ambre C. Le tube T protège E contre l'eau du bain qui sert à chauffer l'appareil, et par la pression qu'il exerce sur le cuir b fixe l'ambre C et empêche l'eau d'entrer à l'intérieur.

Le plateau B est fixé sur D à l'aide des colonnes en ambre non dessinées sur la figure, et la tension y est amenée par un dispositif analogue au précédent pas dessiné non plus.

Autour du plateau A on remarque l'anneau de garde G et en U sur le plateau B le canalisateur qui canalise les rayons α émis par la lame polonifère P. Pour les tubes T_1 et T_2 en manœuvrant les pinces π_1 et π_2 on peut mettre en communication l'intérieur de l'appareil soit avec la trompe à mercure soit avec le

1. B. Bianu, *Le Radium*, **9** (1914) 65.

2. J. S. Townsend. *The theory of ionisation of Gases by collision*.

3. En effet admettons que les ions négatifs proviennent seulement de la surface d'un des plateaux comme dans le cas d'un plateau frappé par la lumière ultra-violette et si une section située à la distance x de ce plateau est traversée par n ions, celle située à la distance $x+dx$ sera traversée par $n+dn$ ou $dn = n\alpha dx$, d'après la définition même de α. On en déduit par intégration que le nombre d'ions reçus par le plateau positif est égal a $n_0 e^{\alpha l}$, n_0 étant le nombre d'ions émis par le plateau négatif et l la distance entre les deux plateaux.

En remplaçant n_0 par $\frac{n_0}{l}\,dx$ et l par x on obtient; $\frac{n_0}{l}\,dx\,e^{\alpha x}$.

réservoir à eau R. Les surfaces des plateaux A et B ont été rendues aussi parallèles que possible et la distance entre eux était de 0,195 mm.

A l'aide de cet appareil j'ai fait des expériences

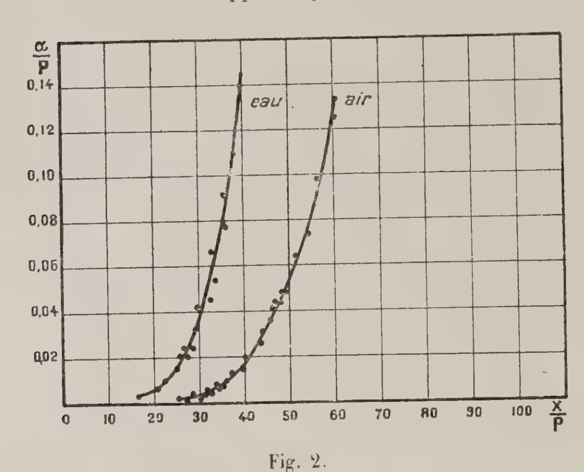


Fig. 2.

alternativement dans l'air et dans la vapeur d'eau (saturante), et en appliquant la relation (1) aux courbes obtenues j'ai déduit pour chaque pression p les valeurs de α en fonction de X (la tension en volts par cm.) Sur les figures 2 et 3 on voit les courbes donnant $\frac{\alpha}{p}$ en fonction de $\frac{X}{p}$ et j'ai choisi les pressions telles que ces courbes soient la continuation des courbes données par M. Townsend. Les valeurs données par M. Townsend sont indiquées par des points différents et ils se trouvent aux erreurs d'expériences près sur les courbes données par mes expériences.

La forme de la fonction $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{X}{p}\right)$ a été donnée aussi par M. Townsend et de la manière suivante : considérons en général un gaz sous la pression p et soit V la chute de potentiel le long du libre parcours d'un ion nécessaire pour que celui-ci acquière une vitesse suffisante pour pouvoir ioniser. y étant le libre parcours considéré on a : $y = \frac{V}{X}$.

On suppose que toute l'énergie acquise par l'ion en mouvement est absorbée par le choc de sorte qu'il commence son nouveau chemin avec une vitesse nulle. A cause de la répartition au hasard des molécules, il y aura un nombre n de libre parcours par centimètre plus grands que y et le nombre des collisions produites en parcourant les éléments dy des parcours $y + dy$ sera $-dn = kndy$, k étant une constante.

Par intégration on a : $n = Ce^{-ky}$ où $C = Np$, et qui représente le nombre total de collisions sur un parcours d'un centimètre dans un gaz sous la pression p, et en même temps le nombre des parcours plus grands que $y = o$. On y a mis en évidence N qui est le nombre des collisions par centimètre et par conséquent le maximum de α à la pression de 1 mm. de mercure.

α dans un gaz à la pression p, étant par définition le nombre d'ions produits par centimètre sera donc égal à n, et on peut écrire $\alpha = Npe^{-ky}$.

On trouve la valeur de k en remarquant que la somme des libres parcours compris entre y et $y + dy$ est $-ydn$ et que la somme de tous les parcours le long d'un centimètre est égale à 1, donc :

$-\int ydn = \int_0^\infty Npkye^{-ky} = 1$, ce qui donne $k = Np$ et par conséquent : $\frac{\alpha}{p} = Ne^{-Npy}$; or $y = \frac{V}{X}$, d'où la relation (2) $\frac{\alpha}{p} = Ne - \frac{NpV}{X}$.

Les valeurs de $\frac{\alpha}{p}$ déduites de la relation (1) ont été comparées aux valeurs données par la relation (2) ; l'accord est parfait pour des valeurs de $\frac{X}{p}$ plus grandes

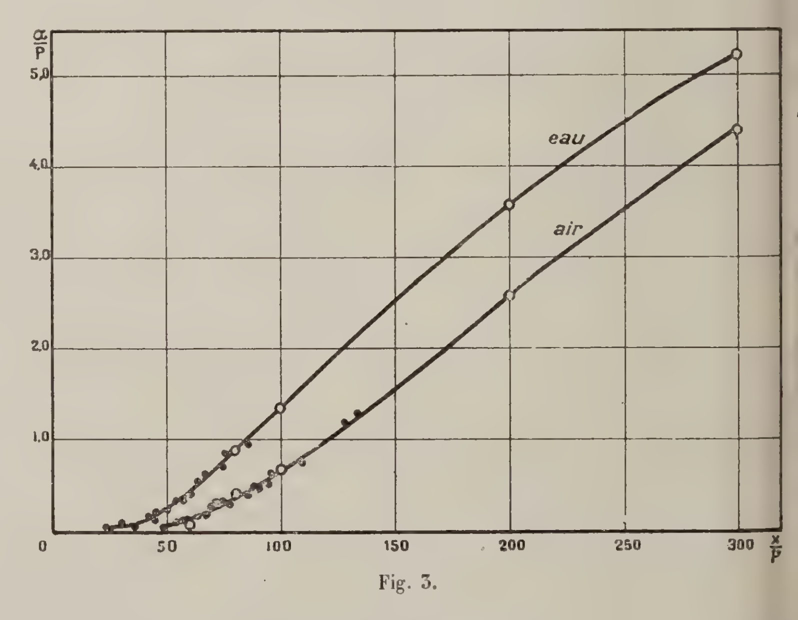


Fig. 3.

que 300 dans le cas de l'air et de la vapeur d'eau Les tableaux I et II indiquent les résultats obtenus e on y remarque que le désaccord devient de plus e plus grand pour des petites valeurs de $\frac{X}{p}$.

On pourrait expliquer ce désaccord en admettan l'hypothèse de M. Townsend, qui suppose que lorsqu la vitesse de l'ion est plus petite que la vitesse néces

Tableau I. — Air — N = 14,6 V = 25.0.

$\frac{X}{p}$	300*	200*	100*	90	80	70	60	50	40	30
$\frac{\alpha}{p}$ trouvé par expérience.	4,4	2,6	6.72	0,50	0,37	0,25	0,13	0,056	0,02	0,004
$\frac{\alpha}{p} = Ne^{-\frac{NVp}{X}}$	4,3	2,34	0,38	0,26	0,15	0,08	0,034	0,01	$\frac{17}{10^4}$	$\frac{76}{10^6}$

* D'après M. Townsend.

Tableau II. — Vapeur d'eau — N = 12,9 V = 22,4.

$\frac{X}{p}$	300 *	200 *	100 *	90	80	70	60	50	40	30	20
$\frac{\alpha}{p}$ trouvé par expérience. . .	5,2	3,6	1,31	1,10	0,83	0,63	0,43	0,26	0,14	0,04	0,005
$\frac{\alpha}{p} = Ne^{-\frac{NVp}{X}}$	4,9	3,0	0,71	0,53	0,35	0,23	0,10	0,04	$\frac{96}{10^4}$	$\frac{66}{10^5}$	$\frac{75}{10^7}$

* D'après M. Townsend.

Tableau III.

$\frac{X}{p}$		300	200	100	90	80	70	60	50	40	30	20
$\frac{\alpha}{p}$ expérience	eau	1,06	1,2	1,85	2,07	2,5	2,7	4.3	6.5	14,6	60,5	66,5
$\frac{\alpha}{p}$ calc	air	1,05	1,11	1.89	1,92	2,4	3.0	3.8	5.6	11,7	53.4	—

saire pour ioniser, les chocs n'absorbent qu'une petite fraction de l'énergie, de sorte que la vitesse initiale correspondante au libre parcours suivant est différente de zéro.

On remarque sur les tableaux I et II que dans le cas de la vapeur d'eau les valeurs de $\frac{\alpha}{p}$ trouvées par expérience s'écartent des valeurs données par la relation (2) beaucoup plus que dans le cas de l'air. Le tableau III indique les rapports entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

Si l'on porte en abscisses le potentiel en volts par centimètre nécessaire pour que l'ionisation par choc commence pratiquement, et en ordonnées les pressions correspondantes on trouve pour l'air une droite et pour la vapeur d'eau une courbe concave vers l'axe des pressions. La figure 4 nous indique ces deux courbes. D'après ce résultat il faut admettre qu'un facteur dépendant de la pression intervient dans le phénomène de l'ionisation par choc. Comme on est obligé d'augmenter la température pour avoir des pressions élevées dans la vapeur d'eau, il pourrait se faire que ce soit là un effet thermique, qui diminuerait l'énergie nécessaire pour ioniser une molécule de vapeur d'eau.

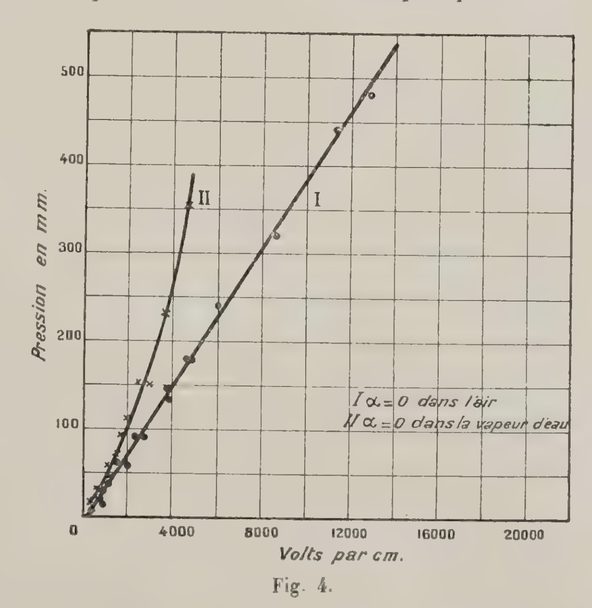
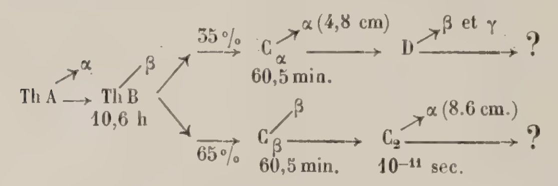


Fig. 4.

Volatilité du dépôt actif du thorium

Par T. BARRATT et A. B. WOOD
[Woolwich Polytechnic].

Marsden et Darwin[1] avaient proposé pour la série de transformations du thorium A le schéma suivant,



C_α et C_β étant le même corps se transformant de deux façons différentes. Les tentatives de séparation des thoriums C faites par Mlle Meitner[2] et Marsden et Wilson[3] ayant donné des résultats contradictoires, les auteurs ont repris la question et essayé de séparer par volatilisation les termes de la série du dépôt actif du thorium, en suivant l'activité par des mesures faites sur les radiations α et β.

Appareils et mesures. — Le dépôt actif était effectué sur une face d'une lame de platine soigneusement débarrassée, par une exposition à la flamme d'un chalumeau, de toute trace de graisse susceptible d'entraîner lors de son évaporation une portion du dépôt actif. Cette lame activée était placée dans un tube de porcelaine porté par une spirale chauffante de platine à une température déterminée au moyen de la variation d'une résistance de ce même métal. Les points fixes de l'échelle thermométrique étaient vérifiés de temps en temps et afin d'assurer à la lame active la même température que le thermomètre, on la plaçait dans un étui suspendu juste au-dessus de la résistance.

Pour éviter de mêler un peu de Th X au dépôt actif, les auteurs ont trouvé utile de ne pas placer dans un champ électrique la lame exposée à l'émanation, ce qui permet en même temps de ne pas déposer l'activité induite du radium toujours présent dans le mésothorium. Enfin, l'activation terminée, on laissait s'écouler cinq heures au moins avant toute mesure, pour laisser régler les phénomènes par la destruction du Th B.

Contrairement aux résultats trouvés par Makower[4] pour le dépôt actif du radium, les dépôts de thorium obtenus sur du quartz, donnèrent pour les températures de volatilisation les mêmes nombres que les dépôts obtenus sur platine.

1. *Proc. Roy. Soc.*, **87** (1912) 17-29. *Le Radium*, **10** (1913) 96.
2. *Phys. Zeit.*, **13** (1912) 623.
3. *Phil. Mag.*, **26** (1913) 354-361.
4. *Le Radium*, **6** (1909) 50.

Mesures sur les rayons α. — Après avoir, avant chaque expérience, déterminé son activité par les rayons α ou β, le dépôt était chauffé à la température voulue — généralement 15 minutes — et aussitôt après avoir été retiré du four, on suivait la variation d'activité pendant quelques heures, jusqu'à ce que la décroissance eut lieu exponentiellement avec la période du Th B.

La figure (1) traduit les résultats d'une de ces expériences.

La tranche (A) donne la courbe d'activité avant

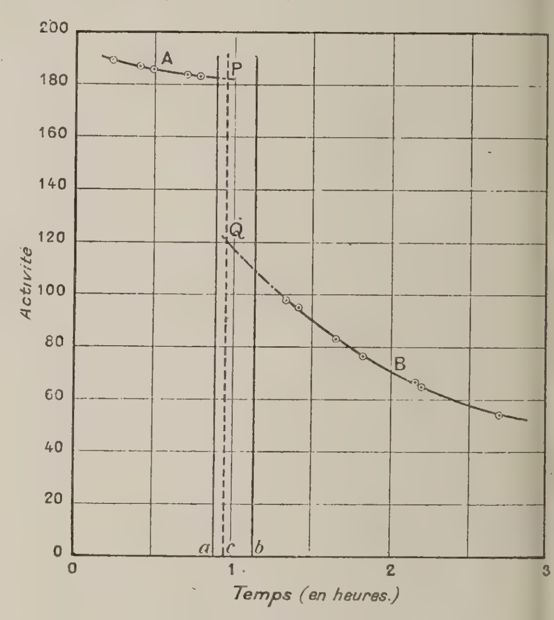


Fig. 1.

chauffage, la période de décroissance étant celle du Th B; le séjour dans le four durait pendant l'intervalle de temps *ab*. Après chauffage, l'activité décroissait suivant une loi représentée par la branche (B). Afin de déterminer le pourcentage de Th C enlevé par chauffage, les branches (A) et (B) étaient prolongées jusqu'à leur rencontre avec l'ordonnée P*c*, correspondant à un séjour de 4 min., temps que des observations antérieures avaient indiqué comme suffisant pratiquement à enlever le maximum d'activité. Le pourcentage de Th C enlevé est évidemment $100\,\frac{PQ}{Pc}$; celui du Th B volatilisé s'obtient simplement en déterminant le rapport des activités quelques heures avant et après chauffage, correction faite naturellement de la décroissance du Th B pendant le chauffage.

La figure (2) résume les résultats des expériences faites à diverses températures au moyen des rayons α. On voit que :

1° *B et C commencent à se volatiliser vers* 750°, *B probablement plus bas que C.*

2° Entre 750 et 1200° le pourcentage de B volatilisé est plus grand que celui de C.

3° *La volatilisation des deux corps est complète à* 1200°.

4° Entre 800 et 900°, *la courbe du Th C subit une inflexion qui la fait ressembler à deux courbes*

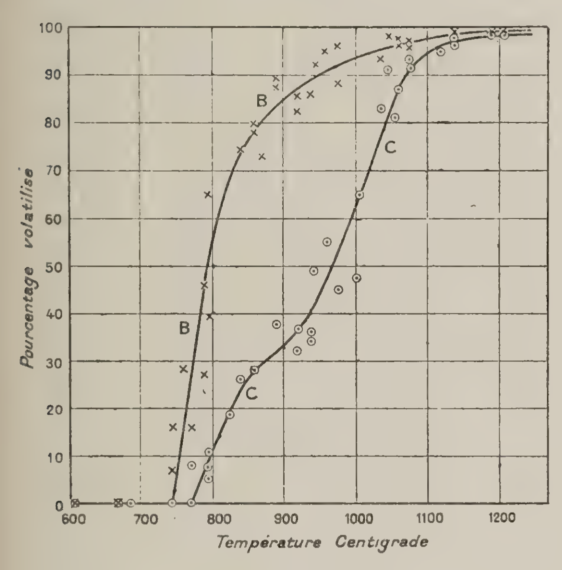


Fig. 2.

telles que celle du Th B ajoutées; cela fait penser que *jusqu'à* 900°, *un seul produit à rayons α est volatilisé, tandis qu'au delà, la pente devenant plus forte, le second produit serait aussi chassé.*

5° *Cette inflexion se produit à un moment ou* 35 *p.* 100 *de l'activité α a disparu.*

Mesures sur les rayons β. — Les courbes d'activité β d'une lame montrent qu'après chauffage :

1° L'activité croît, atteint un maximum et décroît avec une période un peu supérieure à celle du Th C. Ce maximum est dû sans aucun doute à l'apparition du Th D, que l'on sait être plus volatil que B ou C [1].

2° Après plusieurs heures, l'activité décroit avec la période du Th B.

Les expériences faites à diverses températures ont montré que *l'activité* β *du Th C ne se volatilisait pas avant* 900° *température ou commence la seconde partie de la courbe d'activité du Th C.*

Expériences avec les dépôts actifs produits en solutions acides. — En solution nitrique on obtient exactement les mêmes résultats que plus haut, le produit étant probablement un oxyde. En solution chlorhydrique au contraire, la volatilisation commence vers 300°, le dépôt existant sans doute sous forme de chlorure[1].

1. v. Lerch et v. Wartburg. *Wien Ber.*, **118** (1909) 1575.

Volatilité du Th D. — Le maximum d'activité β signalé plus haut s'observe pour les températures de chauffage comprises entre 500° et 900°. Au delà, pourvu que le chauffage dure au moins une quinzaine de minutes, on ne pouvait observer aucune croissance d'activité due au Th D. En admettant que le Th C_α est complètement disparu à 900° alors que le Th C_β n'est pas encore enlevé, on vérifie les idées de Marsden et Darwin (*loc. cit.*) d'après lesquelles le Th D provient entièrement de la branche C_α.

Discussions et conclusions. — Il paraît impossible de séparer les produits B et C par chauffage dans tout l'intervalle de 750° à 1200°. Ce large intervalle peut s'expliquer en admettant que les métaux existent sous forme d'oxydes se réduisant progressivement à haute température.

Pour rendre compte des transformations du thorium on peut admettre le schéma suivant :

Th A ($\nearrow \alpha$) ⟶ B ($\nearrow \beta$) — C_β ($\nearrow \beta$) ⟶ 35 °/₀ : C_α ($\nearrow \alpha$ (5,0 cm.)) ⟶ D ($\nearrow \beta$ et γ) ⟶ ?
Th A : 0,14 sec. — B : 10,6 h., volatil à 750° — C_β : 60,3 min., volatil à 900° — C_α : 1 min. (?), volatil à 750° — D : 3,07 min., volatil à 500°
C_β ⟶ 65 °/₀ : C_2 ($\nearrow \alpha$ (8,6 cm.)) ⟶ ? — C_2 : 10^{-11} sec.

Cela permet de rendre compte :

1° Des différences de la volatilité obtenues au moyen des rayons α ou des rayons β.

2° De l'inflexion de la courbe d'activité α du Th C.

Les périodes attribuées au Th B et au Th C montrent que le phénomène est gouverné par la destruction du Th B; le Th C lui-même est gouverné par le Th C_β. La période d'une minute attribuée au C_α résulte de l'application de la loi de Geiger et Nuttall[2] et de la détermination de son parcours par une méthode de scintillations; de même pour la période du C (10^{-11} sec). En fait on a toujours trouvé l'équilibre des divers constituants du Th C, ce qui indique que la période des C_α ou C_2 est courte par rapport au temps nécessaire par rapport à la mise en train de l'expérience. D'ailleurs la présence du C_2 (à période si courte) qui a un parcours deux fois plus long que le C_α et produit deux fois plus de particules α empêcherait de mettre en évidence l'existence d'une faible quantité de C_α.

Des expériences sont en cours afin d'élucider les divers points soulevés au cours de ces recherches.

[Traduit et résumé par A. Foch].

1. On rapprochera de cela les résultats de Schrader [*Phil. Mag.*, **24** (1912) 125. *Le Radium*, **9** (1912) 358] et Russell [*Phil. Mag.*, **24** (1912) 135. *Le Radium* **9** (1912) 358] montrant que les dépôts actifs de l'actinium et du radium sont beaucoup plus volatils en atmosphère de chlore que dans l'oxygène.

2. *Phil. Mag.*, **22** (1911) 613-621. — *Le Radium*, **9** (1912) 34.

Vapeurs lumineuses distillées de l'arc, avec applications à l'étude des séries spectrales et de leur origine

Par STRUTT (R. J.).

I. — *Introduction*.

Dans un mémoire intitulé : *Durée de la luminosité de la décharge électrique dans les gaz et les vapeurs* on rappelait un phénomène connu montré par le mercure dans l'arc dans le vide : quand elle distille d'une lampe à mercure dans un tube latéral scellé sur elle, la vapeur en déplacement rapide emporte sa luminosité à une grande distance hors du champ électrique. Il était montré comment des effets analogues peuvent être obtenus avec le mercure et aussi d'autres métaux, en n'employant pas l'arc mais l'étincelle de la bouteille de Leyde entre des pôles du métal ; mais cette méthode, à cause de l'intermittence des étincelles et la faible échelle des effets, est bien moins satisfaisante que l'emploi de l'arc. Au moment de la publication du mémoire cité, je pensais qu'il serait très difficile d'étendre l'emploi de l'arc à des métaux moins volatils que le mercure, mais le problème s'est trouvé plus commodément attaquable qu'on aurait pu le penser.

II. — *Méthode expérimentale. Appareil utilisé*.

Le récipient dans lequel l'arc sera produit sera nommé par commodité, une lampe bien qu'il ne soit pas utilisé directement comme une source de lumière.

La lampe, donc, contenant le métal en expérience, était placée dans un récipient vaste, vidé *a*. Elle consistait en une courte longueur de tube de quartz brut *b* (l'espèce le meilleur marché fabriquée par le Thermal Syndicate, Newcastle) qui pouvait être long de 5 à 10 cm et avoir de 8 à 20 mm de diamètre. Il est couvert de papier d'amiante, pour l'opacité, et fermé à l'extrémité par un bouchon d'amiante *c*. Ce dernier est soutenu par un bouton et un écrou avec rondelle. L'écrou traverse un bouchon en caoutchouc *d* qui l'isole du plateau de base *ee*.

Sur l'écrou, et en contact électrique avec lui, est placée une pièce du métal en expérience, un lingot brut ou, de préférence, une courte longueur de tige de telle taille qu'elle puisse remplir le tube de quartz.

Dans tous les cas assez de métal doit être utilisé pour former une couche d'un cm de profondeur au-dessus du sommet de l'écrou.

Dans quelques expériences avec le magnésium une charge de 7 grammes du métal a été distillée. Dans les expériences avec le potassium et le sodium une coupe creuse en fer remplace l'écrou. La coupe contient le métal alcalin et protège le quartz ou l'amiante du contact avec lui.

Cette couche de métal *f* au sommet de la lampe fondue par la chaleur de l'arc forme la cathode. Dans quelques expériences la lampe est fermée au sommet par un diaphragme de fer *g*, qui sort comme anode et qui est percé d'un trou central à travers lequel la vapeur lumineuse s'échappe dans l'espace supérieur ; *g* est soutenu par la chape de fer *h* fixée solidement sur le tube de quartz avec du papier d'amiante. Dans d'autres expériences un tampon cylindrique en fer avec un trou le long de l'axe est utilisé comme anode. Il remplit exactement le tube et devient assez chaud pour éviter toute condensation du métal dans le canal.

En tous cas le contact est assuré avec l'anode par

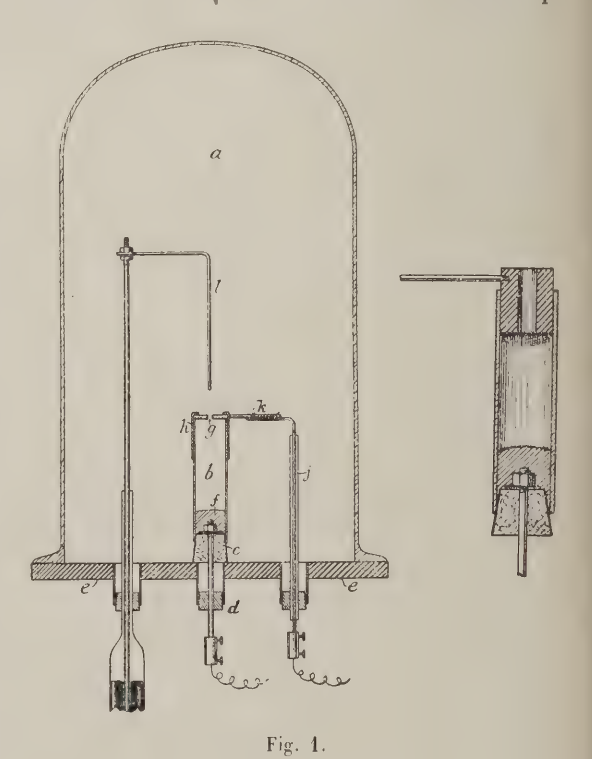


Fig. 1.

l'emploi d'une tige de métal *j*, passant à travers un bouchon de caoutchouc inséré dans un tube du plateau de la machine pneumatique. La ligature en fil *k* facilite le démontage. Une tige de fer *l* est disposée

pour pouvoir pénétrer dans l'intérieur de la lampe à travers l'ouverture du sommet et former ainsi un contact temporaire entre la cathode et l'anode. En retirant *l* l'arc est établi. Cette tige peut être manipulée de l'extérieur à l'aide d'une tige de fer passant à travers une colonne barométrique. Quand l'arc a été établi *l* peut être éloigné.

Dans la figure en section (fig. 1) deux ouvertures à travers le plateau de base sont indiquées en dehors de celle du centre. Cependant il y en a 6, placées également sur un cercle concentrique au plateau. Des quatre restantes, la première porte un tube en laiton de 2 cm de diamètre pour la connexion avec la pompe Gaede qui maintient à l'intérieur de la cathode le vide cathodique. Une courte partie de caoutchouc est nécessaire pour donner de la flexibilité et permet aisément la production d'un vide suffisant. Un ressort à boudin à l'intérieur empêche l'écrasement. La seconde ouverture porte un tube à décharge, avec un robinet ouvert à l'air. L'état du vide dans la cloche peut être apprécié à chaque instant par l'apparence de la décharge d'une bobine dans ce tube.

La troisième et la quatrième ouvertures portent des piliers verticaux métalliques, passant à travers des bouchons de caoutchouc, avec des manchons en ébonite pour les supporter et les isoler des tubulures passant à travers le plateau. Ils servent à porter les électrodes supplémentaires mentionnées plus loin pour étudier les propriétés de la lueur dans le champ électrique.

A l'usage la cloche est bientôt couverte d'un dépôt opaque du métal volatilisé, quelquefois assez épais pour se détacher en une lame cohérente. Cela empêche alors l'observation de ce qui se passe à l'intérieur.

La difficulté a été presque entièrement surmontée en plaçant un tube métallique dans la cloche dirigé sur la lampe et ayant une extrémité placée contre le verre. Ainsi une fenêtre correspondant à la section du tube est gardée claire, le tube prenant lui-même le dépôt. Le tube employé est de section rectangulaire, 5×1 cm, et long de 5 cm. Le sommet de la lampe et l'espace de quelques centimètres au-dessus peuvent être observés à travers la fenêtre. Le courant qui passe généralement varie entre 4 et 10 ampères. Un électro-aimant dans le circuit de la lampe pour augmenter l'inductance surmonte, en grande partie, la tendance de l'arc à s'éteindre. Cet expédient a été employé par lord Rayleigh.

Dans ces expériences il était nécessaire de démonter la cloche pour la nettoyer et pour recharger la lampe de métal, deux ou trois fois dans une journée de travail et plusieurs vingtaines de fois en tout. Cela a rendu précieux une méthode pour la cimenter. De la cire molle rouge ordinaire est employée mais étirée mécaniquement en un fil de 2 mm de diamètre, qui est placée autour du rebord inférieur de la cloche. Celle-ci est placée sur le plateau sans chauffer et la pompe est mise en marche. La pression atmosphérique applique la cloche et introduit la cire entre elle et le plateau, formant un joint parfait. Le système employé pour former un fil de cire consiste simplement en une tête de cuivre *a*, fig. 3, avec un plongeur en

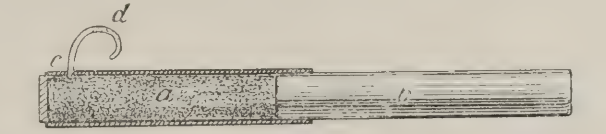


Fig. 3.

cuivre, *b*, le remplissant. Il est placé dans un étau qui permet d'enfoncer le plongeur, à force. Le fil de cire, *d*, sort à travers un petit trou de côté, *c*, de taille appropriée près de l'extrémité fermée du cylindre.

Il dépend de diverses circonstances que l'anode prenne la forme d'un diaphragme perforé ou d'une tige perforée. La dernière forme a l'avantage au point de vue de la durée mais quand le métal à volatiliser donne un jet lumineux avec difficulté, la forme en diaphragme doit être utilisée pour permettre à la vapeur de sortir dans le temps minimum. Une objection à cela est que dans quelques cas il y a

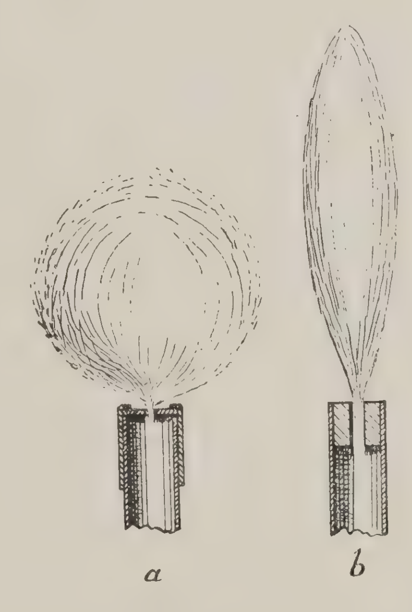


Fig. 4.

tendance au passage d'une décharge de la face extérieure de l'anode vers la cathode à travers l'ouverture. Il faut cependant éviter cela car le but est d'examiner la vapeur lumineuse hors de la région de décharge. Une lame de mica avec un trou correspondant à celui du diaphragme peut être placée sur lui et empêche ce trouble avec succès. Comme on peut s'en douter la forme du jet de vapeur lumineux dépend du trou d'où il sort. Avec un trou dans

une lame mince la vapeur sort dans une forme bulbeuse (*a*, fig. 4); avec l'anode en forme de bouchon percé, qui possède un long canal étroit, la forme du jet lumineux est plus semblable à celle d'une flamme de chalumeau (*b*, fig. 4).

III. — *Expériences avec les divers métaux.*

La première condition nécessaire pour obtenir un jet de vapeur lumineuse sortant de la lampe est d'avoir une libre évaporation du métal de la cathode. En conséquence c'est seulement avec les métaux les plus volatils que les résultats ont été obtenus. La liste qui suit est ordonnée suivant les volatilités : mercure, arsenic, potassium, cadmium, sodium, zinc, magnésium, calcium, antimoine, thallium, bismuth, plomb, argent, cuivre.

La volatilité du métal est sinon la seule condition, du moins la condition essentielle qui détermine si la lueur distillée sera étendue et facilement maintenue.

Le mercure, le cadmium, le zinc et le magnésium donnent des effets magnifiques sans difficulté sous presque toutes les conditions. En employant l'anode en forme de bouchon, longue de 2,5 cm de long, perforée d'un trou de 4 mm, un jet brillant de 7 ou 8 pouces de haut est obtenu facilement. Avec un canal comme celui-là il est nécessaire de faire passer de forts courants qui produisent une distillation importante. D'épais dépôts de métal finement divisé sont alors trouvés sur la cloche, et dans le cas du magnésium ils sont souvent spontanément inflammables. Il est alors important de laisser la cloche se refroidir complètement avant de laisser rentrer l'air.

Avec le calcium un jet cramoisi très brillant est souvent vu pendant un moment mais il n'a pas été trouvé possible de faire des expériences sur ce point. Une croûte semble se former sur la surface du métal et arrête l'évaporation. Elle est probablement produite par l'action du calcium chaud sur le tube de quartz.

Le potassium et le sodium donnent des effets très brillants, mais ceux du sodium surtout sont fréquemment troublés. Le métal alcalin fondu écume très désagréablement dans le récipient vidé avec dégagement d'hydrogène et quelquefois monte jusqu'à l'anode et même à travers le trou. La lampe est généralement mise en court-circuit par une couche adhérente de métal à l'intérieur et il est nécessaire de la démonter. Cet inconvénient limite alors la quantité de métal introduite. Avec le potassium un des morceaux commerciaux du métal est suffisant et avec le sodium il en faut prendre un peu moins. Un autre inconvénient causé par l'écume est que généralement l'arc s'éteint. La self-induction dans le circuit est désirable dans ces cas. Si un long canal est employé pour l'échappement de la vapeur, il ne doit pas pour ces métaux avoir moins de 6 mm de diamètre. L'arsenic et l'antimoine ne sont pas défectueux en ce qui concerne la volatilité, mais le jet de vapeur qu'ils produisent ne reste pas visiblement lumineux loin de l'orifice et la lueur n'est pas aussi remarquable que dans les cas précédents. Un diaphragme mince doit être employé avec un trou de 3 mm.

Les autres métaux de la liste, thallium, bismuth, plomb, argent et cuivre ne sont pas assez volatils pour une distillation facile, à moins d'être très chauds. Malgré cela le thallium donne une lueur verte brillante et étendue, due à l'éclat de la ligne verte qui était la seule visible ou facilement visible dans son spectre. Mais les autres métaux ont donné de pauvres effets. Une anode mince en fer en forme de diaphragme était employée pour ne pas empêcher le passage de la vapeur, mais elle n'est pas assez durable pour supporter de très forts courants nécessaires pour évaporer librement ces métaux. De telles anodes en platine ou en tungstène seraient préférables.

On doit dire quelque chose de l'effet de la pression de l'air sur le phénomène. Cela est le mieux observable quand la lampe a brulé un moment en sorte qu'une température constante a été obtenue et que l'ébullition libre se produit. Pour la commodité nous comprenons dans ce terme la sublimation aux températures où la pression d'équilibre de la vapeur est plus grande que la pression de l'air dans la cloche. Si le métal est l'un des plus volatils l'air doit être admis jusqu'à une pression de plusieurs millimètres sans arrêter l'ébullition et sans faire disparaître le jet lumineux. Le jet se contracte sans variation apparente de forme et devient plus brillant, mais la couleur ne change pas généralement. Les métaux les moins volatils ne peuvent pas être facilement amenés à une température suffisante pour donner une bonne pression de vapeur en sorte que le jet est obtenu seulement pour un vide avancé.

Une exception à cette règle que la pression de l'air n'affecte pas la couleur est trouvée dans le cas du magnésium. Dans cet exemple le jet devient moins bleu et plus gris (augmentation de l'intensité du triplet *b*) avec l'augmentation de la pression de l'air. Le même effet est aussi obtenu quand de l'hydrogène est substitué à l'air ce qui semble exclure l'idée que cela est dû à quelque action chimique de la vapeur de magnésium et de l'air.

Dans le cas de beaucoup de métaux il n'y a pas de changements marqués de couleur dans le jet de vapeur loin de l'orifice. Par exemple, dans le cas du mercure ou du cadmium, de telles différences sont insensibles. Il y a plusieurs lignes dans le spectre de la lueur et la plupart, dans tous les cas, décroissent dans le même rapport.

Dans d'autres cas il y a des changements très marqués. Avec le sodium, par exemple, l'enveloppe extérieure du jet lumineux est jaune, montrant surtout les raies D (séries principales). Plus près de l'orifice, cependant, la couleur est verte et les lignes des deux séries subordonnées (fine et diffuse) sont comparables en intensité aux lignes de la série D[1]. Il se trouve toutefois que les lignes des deux séries subordonnées disparaissent plus tôt que les lignes D.

Le potassium donne un cône intérieur vert très brillant, montrant les lignes des deux séries subordonnées. Les lignes correspondantes des séries fine et diffuse de l'arc sont, comme on le sait, assez rapprochées l'une de l'autre pour donner dans un spectroscope de poche l'apparence d'une série simple et comme les lignes extérieures n'apparaissent pas, la relation de série est probablement plus marquée pour l'œil dans ce spectre que dans aucun autre spectre de raies brillantes produit autrement. Neuf ou dix lignes peuvent être aisément vues et photographiées. Au delà de la fin de la série on voit un spectre continu. Le professeur Fowler m'a indiqué que quelque chose d'analogue est observé dans l'absorption des étoiles à hydrogène. Hors du cône intérieur vert montré par la vapeur de potassium il y a une faible enveloppe de couleur violette. Par analogie avec le sodium on doit s'attendre à ce que celle-ci montre les lignes des séries principales. Les parties de cette série dans la région visible sont dans le rouge extrême et dans le violet extrême et difficiles à voir. Nous n'avons pas pu les déceler dans le spectre du cône vert ou de l'enveloppe violette bien que vraisemblablement elles y soient. Autant qu'on peut le voir, la lumière de l'enveloppe consiste principalement en spectre continu qui a été signalé comme se trouvant au delà des limites des séries subordonnées. Il semble, cependant, que ce spectre continu dure plus longtemps que les lignes des séries.

Le zinc est un autre métal qui montre une différence marquée dans la durée entre les divers constituants du spectre. Près de l'orifice le spectre est surtout formé par le triplet vert 4811. Plus loin la lumière est rougeâtre avec la ligne λ 6363 dominante. Le contraste entre le cône intérieur et l'enveloppe extérieure n'est remarquable en aucun cas, mais devient plus visible si la vapeur de zinc est obligée de passer dans de l'air à la pression de 1 ou 2 mm. Le jet lumineux est alors plus faible et l'œil n'a pas tant à parcourir de la région verte à la rouge. Cependant l'éclat intrinsèque est augmenté. Le même procédé est utile pour observer l'enveloppe violette très faible de la lueur du potassium déjà décrite.

Le magnésium est un quatrième cas où des différences de couleur sont observées. Dans la partie intérieure du jet, la couleur prédominante est verte, et est due au groupe du triplet 6. La partie extérieure est dominée par la ligne bleue à λ 4571 caractérisque de la flamme du magnésium brûlant. Dans quelques cas cette dernière ligne apparaît seule dans la partie extérieure du jet qui est alors bleu pur ; mais ce résultat a été atteint par hasard, dans des conditions pas très bien fixées. Le caprice apparent observé dans ce cas doit être rapproché de la formation d'une peau sur la surface de la cathode comme avec le calcium.

Comme cela a déjà été noté la pression de l'air dans la cloche rend verte la partie extérieure de la lueur du magnésium, comme le noyau est dans tous les cas.

Dans tous les cas où une ligne du spectre en surpasse une autre en durée, les lignes de durée différente n'appartiennent pas à la même série spectrale. Des cas existent cependant où les lignes appartenant à différentes séries semblent avoir la même durée. Par exemple, les lignes jaunes du mercure n'ont jamais été vues disparaître plus tôt ou plus tard que la ligne verte.

Des expériences plus anciennes de S.-R. Milner[1] et de moi-même[2], ont montré que les lignes caractéristiques de l'étincelle ne durent pas aussi longtemps que les lignes de l'arc. Mais l'observation que différentes séries de lignes de l'arc ont des durées différentes est nouvelle.

Dans la plupart des cas cités et dans beaucoup d'autres le spectre de la vapeur distillée est exclusivement un spectre de lignes. Les exceptions suivantes ont été notées :

Le magnésium montre, sous des conditions favorables, le spectre de bandes de l'hydrure de magnésium qui rivalise en intensité avec le spectre de lignes.

L'hydrogène qu'on pense être nécessaire pour sa production est probablement occlus dans le métal.

L'arsenic donne une lueur de couleur gris ardoise qui consiste au spectroscope en bandes larges et régulières s'étendant sur toute la région visuelle avec une intensité très uniforme.

L'antimoine donne une lueur de couleur chamois ; le spectre a le même caractère que celui de l'arsenic, mais les bandes sont plus étroites et plus nombreuses.

Enfin, le spectre continu hors de la limite des séries subordonnées dans les métaux alcalins doit être ajouté pour compléter la liste.

1. Dans une communication préliminaire : *Nature*, vol. 95, p. 92, il était dit qu'une troisième zone intérieure aux autres était jaune avec les lignes D dominantes. Des observations plus poussées sous des conditions meilleures, ont montré que cela était une illusion, produite sans doute par l'éclat plus grand près de l'orifice.

1. *Phil. Trans.*, *A*. **209** (1909) 77.
2. *Roy. Soc. Proc.*, *A*. **88** (1913) 110.

IV. — Résumé et conclusion.

(1). On sait que la vapeur de mercure distillée dans l'arc dans le vide reste lumineuse à une certaine distance de la région de décharge. Il est montré qu'on peut obtenir des effets brillants du même genre dans un grand nombre d'autres métaux.

(2). Comme la vapeur lumineuse s'éloigne de la région de décharge, la façon suivant laquelle les divers constituants du spectre disparaissent n'est pas toujours la même. Par exemple, les deux séries de lignes subordonnées dans le spectre du sodium disparaissent en même temps, mais la série principale disparaît plus lentement. Les lignes appartenant à une même série disparaissent toujours ensemble, mais une autre série peut disparaître en même temps ou ne pas le faire.

(3). Dans quelques cas la vapeur lumineuse distillée de l'arc donne un spectre de bandes. Les métaux alcalins donnent une bande continue hors de la limite des séries subordonnées comme cela se voit dans l'absorption des étoiles à hydrogène.

Le présent exposé se rapporte seulement à la méthode expérimentale d'observation des jets lumineux de vapeur métalliques distillées de l'arc et à leurs caractères essentiels. Dans le prochain nous espérons discuter l'effet du champ électrique éteignant la luminosité et les conséquences qu'on peut tirer des observations sur l'origine de la radiation et de ses constituants spectroscopiques variés.

(Traduit par R. Girard.)

Mesures de conductibilité électrique dans l'atmosphère libre jusqu'à 9000 mètres d'altitude[1]

Par A. WIGAND

Pour la mesure de conductibilité électrique de l'air en ballons libres montés, Gerdien[2] a établi un système convenable d'appareil à l'aide duquel il a obtenu de bonnes mesures. Il trouve que la conductibilité présente de grandes variations dans la couche inférieure à 1 000 mètres, mais s'accroît considérablement à des hauteurs plus grandes, atteignant à 5 760 mètres la valeur $13,65 \times 10^{-4}$ U.E.S., et à 6 000 mètres, la valeur $20,6 \times 10^{-4}$ U.E.S. ; cette valeur est 22 fois la quantité trouvée comme valeur moyenne[3] à Potsdam pour le jour normal ($\lambda = \lambda_{+} + \lambda_{-} = 0,95 \times 10^{-4}$ U.E.S.) à une hauteur de 85 mètres. A Davos[4], altitude 1 600 mètres, la conductibilité a été trouvée 3 fois celle à Potsdam ($2,8 \times 10^{-4}$).

Étant donné la place importante qu'occupe la conductibilité en ce qui concerne l'état électrique de l'atmosphère, et afin d'élucider ses lois, le fait de l'existence de mesures si rares dans les couches supérieures de l'atmosphère, nécessite de nouvelles recherches particulièrement dans le but d'étendre les travaux à des altitudes supérieures à 6 000 mètres. Les nouvelles mesures de conductibilité faites en ballon et décrites ici, ont été exécutées au cours de deux ascensions (nos 2 et 4) jusqu'à des altitudes maximum de 6 300 et 9 005 mètres, par moi-même; de plus suivant mon conseil, des mesures ont été faites jusqu'à 8 510 mètres pendant une ascension (n° 3) de G. Lutze de Bruxelles, et jusqu'à 5 400 mètres par H. Bongards (Lindenberg) dans une ascension préparée.

Dans la dernière ascension nommée (qui en réalité a été faite la première), on a employé un appareil modifié de Gerdien appartenant à l'observatoire aéronautique de Lindenberg, dans lequel l'électromètre à aiguille était remplacé par un électromètre bifilaire de Wulf. Dans les trois autres ascensions, G. Berndt, de Charlottenbourg, toujours prêt à nous rendre service, mit à notre disposition l'appareil de conductibilité lui appartenant qui diffère de l'appareil original de Gerdien. En premier lieu, à la place de l'électromètre à aiguille, il y a un électromètre bifilaire de Wulf. Un aspirateur à huit ailes produit un courant d'air d'une vitesse suffisamment constante sur toute la section du condensateur cylindrique, pour qu'il ne soit pas nécesssaire d'employer une toile métallique.

Quand le potentiel initial n'est guère supérieur à 160 volts, un à deux tours à la main par seconde suffisent dans le cas de basses hauteurs, pour donner une vitesse suffisante dans le condensateur. Pour des altitudes supérieures à 6 000 mètres, on doit porter le nombre de rotations par seconde à trois ou quatre, ce qui est très laborieux. La manivelle à main doit alors être remplacée par un système mécanique. Malheureusement dans l'ascension n° 3, cas des expériences faites au-dessus de 8 000 mètres, la manivelle a été

1. Mémoire présenté à la *Deutsche Physikalische Gesellschaft* à Berlin le 20 Février 1914.

2. H. Gerdien, *Gött. Nachr.* (1905) 240, 258 et 447 ; *Phys. Zeitschrift*, **6** (1905) 800.

3. K. Kahler, *Phys. Zeitschr.*, **13** (1912) 1216.

4. C. Dorno, *Licht und Luft des Hochgebirges*, Braunschweig (1911) 79

tournée trop lentement pour le potentiel de charge employé; pour une valeur de 200 volts du potentiel initial, on ne fit que 1 à 2 révolutions par seconde. De ce fait les conductibilités mesurées ont été trouvées trop faibles.

Quand le ballon possède par lui-même, une charge considérable par rapport à l'air avoisinant, les mesures de conductibilité sont faussées; de telles charges peuvent être apportées par des variations rapides de hauteur ou parce qu'on jette du lest. La charge du ballon disparaît d'ailleurs d'elle-même quand le ballon est maintenu dans une position d'équilibre; afin d'employer le temps le plus utilement, il est désirable d'accélérer les expériences en attachant un collecteur à la nacelle. Dans ce but nous avons mis en application l'effet photo-électrique des rayons du soleil sur des plateaux de magnalium fraîchement passés à l'émeri.

Dans les expériences 1, 3 et 4 un récipient attaché à la nacelle du ballon et rempli d'une solution de chlorure de calcium (qu'on laissait tomber goutte à goutte continuellement) était employé comme dans les expériences poursuivies par Everling pour des mesures simultanées du gradient du potentiel. L'observation continue du gradient du potentiel donnait un bon contrôle de la neutralisation de la charge du ballon.

Dans l'ascension n° 2 on n'employait pas de collecteur; car, étant donné l'étendue du programme de travail, les mesures de conductibilité devaient être subordonnées aux mesures de radiations ultraviolettes du soleil et de radiations pénétrantes, et de ce fait ne pouvaient être poursuivies aux altitudes les plus élevées. A défaut de ce collecteur, les conductibilités déterminées au cours de cette ascension peuvent être utilisées, parce qu'elles ont été prises pour la plupart quand le ballon était en équilibre depuis longtemps.

La correction pour λ_+, relative aux dépôts radioactifs sur le corps déperditeur chargé négativement, n'a pas été appliquée parce que nous ne connaissons pas sa valeur pour les différentes hauteurs au-dessus de la surface de la terre. A la surface de la terre λ_+ est environ 5 à 10 pour 100 trop élevé, par suite de l'influence des produits de radioactivité induite dont il vient d'être question.

Dans les tableaux 1 et 4 les observations de conductibilité pour ces quatre ascensions en ballons sont rassemblées sommairement. Une publication plus détaillée contenant aussi les observations météorologiques simultanées et une discussion complète des résultats paraîtra ailleurs. Le calcul du courant vertical de conductibilité sera possible à partir des observations de conductibilité quand les mesures simultanées de gradient de potentiel faites par Everling (qui nécessitent encore la réduction à des mesures absolues) seront utilisables.

La figure montre que, d'après les observations effectuées dans les quatre ascensions, la conductibilité de l'atmosphère libre augmente d'une quantité qui va en croissant avec la hauteur. Dans le cas de l'ascension à grande altitude, n° 4, effectuée le 9 septembre 1913, la valeur la plus grande de la conductibilité trouvée à une hauteur de 8 865 mètres était $\lambda_+ + \lambda_- = 37,3 \times 10^{-4}$ U.E.S., c'est-à-dire une valeur 68 fois la valeur au même moment à la surface de la terre ($0,55 \times 10^{-4}$ U.E.S.), qui était en quelque sorte trop faible par suite du brouillard qui couvrait la surface de la terre. La valeur moyenne à Potsdam pour le jour normal est 1/59 de la valeur maxima observée.

Quand on considère séparément les conductibilités

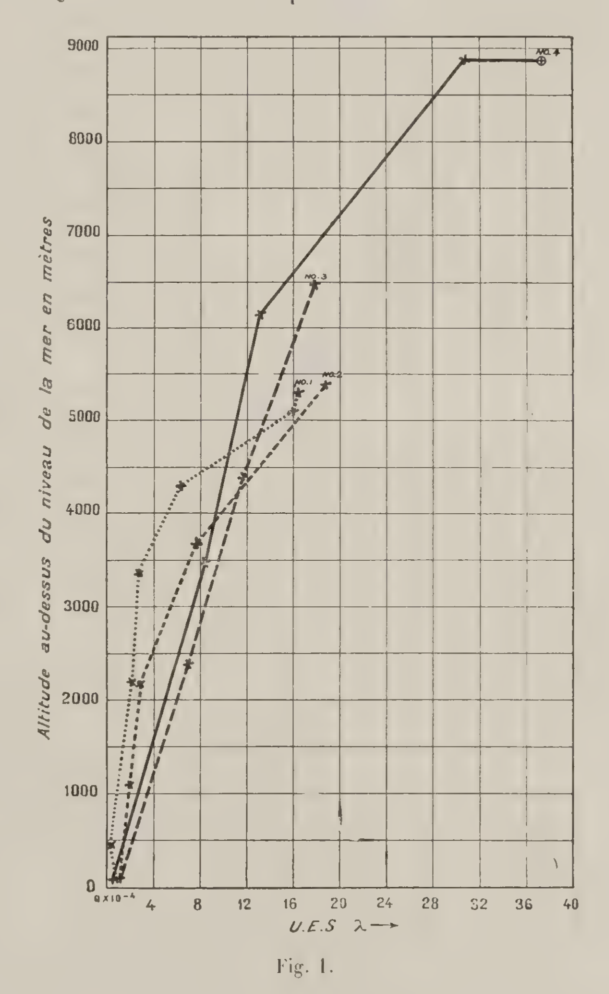


Fig. 1.

mesurées λ_+ et λ_- correspondant aux ions positifs et négatifs, des relations intéressantes apparaissent aux diverses hauteurs entre les prépondérances observées de la conductibilité d'un signe (unipolarité $q = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}$, densité de charge) et la formation et la dissipation des nuages, en particulier des nuages orageux. Ceci sera considéré plus complètement en rapport avec les conditions générales du temps et les facteurs

Tableau N° 1. — 12 Juillet 1913. — Ascension N° 1

Temps	Altitudes en mètres	$\lambda_+ \times 10^4$	$\lambda_- \times 10^4$	$\lambda \times 10^4$	q	REMARQUES
H. m. 7.41 8.06	85	.... 0.468	0.454	0.922	1.05	
8.54 9.06	150	..... 0.106	0.182	0.288	0.58	Brume entourant le ballon.
10.30 10.36	2200	..... 1.118	0.991	2.109	1.15	Cristaux de glace dans la nacelle, flocons de neige.
11.13 11.16	3000	..... 4.307	3.516	7.823	1.22	Dans les stratus.
11.32 11.39	3350	..... 2.090	0.512	2.602	4.08	
12.16 12.22	4550	..... 1.179	1.292	2.471	0.91	Dans les altostratus.
12.33 12.37	5100	.... 6.64	9.50	16 14	0.70	Au-dessus des stratus.
12.51 13.04	5200 5300 5400	.... 6.21	10.27	16.48	0 60	Au-dessus des altostratus.
13.25 13.30	4300	..... 3.624	2.749	6.373	1.52	Entre les stratus et les altostratus.

Tableau N° 2. — 27 Juillet 1913. — Ascension N° 2.

Temps	Altitudes en mètres	$\lambda_+ \times 10^4$	$\lambda_- \times 10^4$	$\lambda \times 10^4$	q	REMARQUES
H. m. 6.50 6.55	85	..... 0.656	0.453	1.109	1.45	Couches de brume.
8.40 8.47 8.50 8.53 8.56	1120 1105 1055 1095 1065	1.076 .... 0.474	..... 1.597 0 851 0.754			Couches de brume.
	1090	0.775	1.067	1.842	0.73	
9.37 9 42 9.45 9.53 9 56	2205 2205 2265 2145 2075	0.773 .... 0.441 0.432	..... 2.067 2.740			Altitude du sommet des cumulus au-dessus de la limite de la zone des nuages, seconde limite de la zone des nuages à 2 550 m. d'altitude.
	2180	0.539	2.404	2.943	0.22	
10.29 10.33 10.36 10.40	3675 3685 3675 3665	2.228 .... 3.456	..... 5.078 4.672			Altitude à laquelle les nuages orageux crèvent (Cu-Ni).
	3675	2.842	4.875	7.717	0.58	
11.25 11.32	5355 5415	10.55	.... 8.27			Au-dessus du niveau du cumulus nimbus.
	5385	10.55	8.27	18.82	1.28	

météorologiques quand on disposera d'une plus grande quantité d'observations. On ne peut pas attribuer une grande importance aux changements brusques de l'unipolarité, à cause de la grande sensibilité de la valeur de q à la charge du ballon, dont l'effet cependant sur la conductibilité totale, $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ est d'importance moindre.

L'accroissement de la conductibilité avec la hauteur doit être attribué en partie à l'influence de la diminution de pression atmosphérique sur la vitesse spécifique des ions. Gerdien[1] a trouvé que dans l'atmosphère libre, à quelque 1000 mètres d'altitude, la vitesse des ions est plus grande qu'elle devrait l'être d'après la loi déterminée au laboratoire, à savoir de la proportionnalité inverse de la vitesse spécifique et de la pression. Nous n'avons pas encore suivi d'une façon très étroite la relation de ce fait avec les lois connues. Aux grandes altitudes nous devons prendre en considération la température à cet endroit et l'humidité relative et peut-être aussi l'existence d'ions avec plusieurs unités de charges.

D'un autre côté, on a trouvé qu'il y avait un accroissement du nombre d'ions qui augmentait la conductibilité de l'air aux altitudes de plus en plus grandes. Des expériences plus complètes sur ce point, ainsi que la considération de l'action d'agents ionisants variés, seront entreprises.

La forme de la courbe de conductibilité montre un accroissement de λ à un taux croissant avec l'altitude. Des caractéristiques semblables ont été observées à des hauteurs au-dessus de 4000 mètres dans la courbe de l'intensité de la lumière solaire ultraviolette que j'ai obtenue dans une ascension jusqu'à 9425 mètres pour la mesure de l'effet photoélectrique, ainsi que dans une courbe obtenue par Kolhörster[1] dans une ascension à une altitude de 6300 mètres pour la mesure de la radiation pénétrante ; ces faits indiquent *a priori* une relation possible de cause à effet. La mesure dans laquelle le rayonnement ultraviolet du soleil, en considérant sa qualité et son intensité spectrales, et la radiation pénétrante sont responsables quantitativement de l'ionisation des couches

Tableau N° 3. — 4 Août 1913. — Ascension N° 3.

Temps	Altitudes en mètres	$\lambda_+ \times 10^4$	$\lambda_- \times 10^4$	$\lambda \times 10^4$	q	Remarques
H. m.						
6.19	85	0.703				
6.23		0.573				
6.28		.....	0.474			
6.33		.....	0.412			
»	85	0.638	0.443	1.081	1.44	
8.19	2275	2.913	.....			Limite de l'humidité au-dessus du niveau du cumulus puis *cumulos-numbis*.
8.26	2380	1.898	.....			
8.34	2520	.....	3.925			
8.40	2560	.....	5.241			
»	2385	2.406	4.583	6.989	0.52	
9.16	4245	5.12	.....			
9.28	4530	.....	6.61			
»	4385	5.12	6.61	11.73	0.77	
10.07	6430	8.02	.....			
10.11	6500	7.74	.....			
10.15	6430	.....	6.85			
10.18	6550	.....	13.09			
»	6480	7.88	9.97	17.85	0.79	
11.16	8295	13.62	.....			
11.20	8420	9.56	.....			
11.26	8420	.....	8.00			
11.30	8355	.....	7.31			
11.37	8265	15.24	.....			
»	8345	15.24	8.00	23.24	1.90	
»	8350	12.81	7.66	20.47	1.67	
14.45	200	0.497	.....	.....	....	

1. H. Gerdien, *Gött. Nachr.*, (1903) 383; (1904) 277.

1. W. Kolhörster, *Verh. der Deutschen Phys. Ges.*, **15** (1913) 1111; *Phys. Zeitschr.*, **14** (113) 1153.

Tableau N° 4. — 9 Septembre 1913. — Ascension N° 4.

Temps	Altitudes en mètres	$\lambda_+ \times 10^4$	$\lambda_- \times 10^4$	$\lambda \times 10^4$	q	Remarques
H. m.						
6.23	85	0.394	. . .			
6.28		0.441	.....			
6.35		....	0.337			
6.40		.....	0.224			
	85	0.417	0.280	0.697	1.49	
9.11	3490	4 83	.....			
9 16	3470	. ...	3.93			
9.21	3480	.. ..	3.74			
	3480	4.83	3.84	8.57	1.26	
10.48	6220	6.84	.....			
10.54	6230	6.32	.....			
10.59	6000	.....	6.59			
	6150	6.58	6.59	13.17	1.00	
12.25	8800	18.14	......			
12 29	8930	......	19.09			
12.33	8950	......	19.14			
12.39	8970	13.39	......			
13.18	8870	11.94	......			
13.25	8770	......	10.40			
	8865	18.14	19.14	37.28	0.95	
	8880	14.49	16.21	30.70	0.89	
17.29		0.232	......			
17.35	50	.....	0.169			
	50	0.232	0.169	0.401	1.37	

supérieures, constitue un point sur lequel on n'a pas encore fait d'expérience. Nous espérons obtenir bientôt des renseignements sur les questions des agents d'ionisation, de l'ionisation et de la vitesse ionique à des hauteurs supérieures, et étendre nos observation au delà de 9000 mètres.

[Manuscrit reçu le 1er Juillet 1914.]

ANALYSES

Radioactivité

Influence des substances étrangères sur l'absorption de l'uranium X à propos des éléments radioactifs « identiques »). — Freundlich (H.), Neumann (W)., Kæmpfer (H.). [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 537-542]. — On a commencé par confirmer les résultats de Ritzel concernant la diminution d'absorption de l'Ur X_1 par le noir animal en présence du thorium. L'effet du thorium est extraordinairement sensible, il est de 20 % pour une teneur en nitrate de thorium de 0,2 mg. par litre. Mais cette action inhibitive n'est pas propre au thorium, ni même aux éléments radioactifs, elle appartient aussi bien aux sels de zircone, à l'acide benzoïque, au nitrate de strychnine, etc. On ne peut donc expliquer le résultat de Ritzel en disant que le thorium prend à la surface du charbon la place de son « isotope » l'Ur X_1. Il est plus vraisemblable qu'il s'agit simplement d'une diminution d'absorption de l'Ur X_1 par suite de la présence d'autres corps facilement absorbables. C'est ce qui semble résulter du fait qu'on diminue l'absorption de l'Ur X_1, même lorsqu'on n'ajoute l'azotate de thorium qu'ultérieurement, et aussi du fait que l'ion cuivre peut lui aussi d'une manière tout à fait analogue être chassé de la surface du charbon par le thorium. Ainsi l'Ur X_1 se comporte vis-à-vis du thorium exactement comme le fait un corps tout à fait différent, le cuivre. Il ne semble donc pas exact de considérer les corps isotopes comme chimiquement identiques. S'ils se montrent presque inséparables dans les réactions chimiques, c'est là peut-être un fait semblable au *mimétisme chimique* observé sur les terres rares : un élément donne son empreinte chimique à un autre élément qui lui est très voisin.

L. Bloch.

Sur la façon dont se comportent les éléments radioactifs dans les réactions de précipitation. — K. Fajans et P. Beer [*Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, **36** (1913) 3486], — On sait que, d'après Soddy, Fajans et autres, les éléments radioactifs forment des groupes ou pléïades qu'on ne peut arriver à analyser ou à séparer par aucun procédé purement chimique. Si, dans une liqueur radioactive, se trouve en quantité pondérable un métal commun appartenant à la même pléïade que les corps radioactifs présents (métal *principal* de la pléïade) toute réaction qui précipitera ce métal précipitera en même temps les éléments radioactifs de la pléïade. Si l'élément principal est absent, les éléments radioactifs seront précipités dans les mêmes circonstances où il l'aurait été. Ces propositions ont été vérifiées par les auteurs dans différents cas, spécialement pour le radium A qui suit les réactions du tellure. Il est intéressant de noter que la précipitation des éléments radioactifs, en l'absence de l'élément principal de la pléïade, peut avoir lieu pour des concentrations énormément inférieures à celle qu'exigerait l'équilibre de solubilité. Il semble que les précipitations soient moins troublées qu'on ne le pense d'ordinaire par les phénomènes d'absorption. L. Bloch.

Analyse des rayons γ des produits de l'Uranium. — Richardson (H.). [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 252-256]. — L'Uranium X fut préparé pour ces expériences avec beaucoup de soin. La méthode employée est la même que dans les travaux précédents[1]. Les activités toutefois étaient faibles ce qui rendait les mesures très délicates. En analysant les résultats des mesures d'absorption on montre que l'Uranium X, composé de l'Uranium X_1 et de l'Uranium X_2 en équilibre, émet trois types de rayons γ ayant pour coefficients d'absorption dans l'aluminium $\mu = 24$, $\mu = 0{,}70$, $\mu = 0{,}140$ (cm)$^{-1}$. Il est prouvé que les deux premiers types sont probablement émis par l'Uranium X_1 et que le troisième type pénétrant est dû à l'Uranium X_2. Les résultats obtenus permettent aussi de conclure que le poids atomique de l'actinium est à peu près 230 et que l'actinium est probablement un produit de l'Uranium X_1. R. Girard.

1. Rutherford et Richardson. *Phil Mag.*, **26** (1913)

Électronique

Rayons d'électricité positive. — Thomson (J.-J.). [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1913) 1-20]. — L'auteur expose, dans son ensemble, la contribution qu'il a apportée à l'étude des rayons positifs émis en arrière par une cathode percée. Ces rayons finement canalisés par un conduit très fin et soumis à l'action simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique viennent toucher sur une plaque photographique. Comme la vitesse est variable d'une particule à l'autre, l'action de ce champ est de disperser les rayons et la trace des rayons sur l'écran, pour une valeur donnée du rapport de la charge à la masse $\frac{e}{m}$, sera une parabole. Le paramètre de cette parabole caractérisera le rapport $\frac{e}{m}$; comme d'autre part la parabole correspondant à l'atome d'hydrogène se retrouve sur toutes les plaques, on aura, par comparaison la valeur de $\frac{e}{m}$ pour toutes les particules.

J.-J. Thomson distingue dans ces conditions que le rapport $\frac{e}{m}$ correspond à des atomes ou à des molécules porteurs d'une ou plusieurs charges, en particulier :

1° Des atomes porteurs d'une charge positive ;
2° Des molécules porteurs d'une charge positive ;
3° Des atomes porteurs de charges multiples (jusqu'à 7 pour le mercure).
4° Des atomes électrisés négativement ;
5° Des molécules électrisées négativement.

La production d'une molécule chargée comporte seulement l'arrachement d'un corpuscule, alors que celle d'un atome chargé, comporte d'abord la dissociation de la molécule et l'électrisation de l'atome. Cette différence dans le mécanisme de production fait prévoir des différences notables dans la manière d'être des paraboles correspondantes et de fait les paraboles correspondant à des molécules ont une intensité variable d'un point à l'autre alors que les atomes donnent des paraboles d'intensité constante. La production d'atomes porteurs de charges multiples ne semble pas en relation avec la valeur chimique mais plutôt avec la masse de l'atome.

La photographie obtenue dresse ainsi le catalogue des poids moléculaires et atomiques des corps présents dans le tube et elle présente une grande analogie avec un spectrogramme ordinaire. Elle constitue une méthode d'analyse chimique, qui présente sur la spectrographie ordinaire quelques avantages, entre autres celui de ne pas nécessiter une purification très poussée du corps étudié et d'être plus sensible dans certains cas.

L'étude des photographies a permis de mettre en évidence un élément nouveau, de poids atomique 3 et que l'auteur désigne par X_3. M. J.-J. Thomson produit ce gaz en faisant tomber des rayons cathodiques sur un solide.

De l'hélium, et dans quelques cas du néon (ou un gaz de poids atomique voisin) sont quelquefois produits par un bombardement cathodique d'un solide, mais dans la plupart des cas, la proportion d'X_3 est plus grande que celle d'hélium. La question de savoir s'il y a production du gaz X_3 par les rayons cathodiques ou si leur action a simplement consisté à favoriser le dégagement de gaz occlus est abordée par M. J. J. Thomson. L'auteur donne quelques expériences en faveur de la première manière de voir, mais sur une question aussi importante que celle de la transmutation provoquée, des expériences plus nombreuses et plus concluantes sont nécessaires pour entraîner notre conviction.

Quelques arguments sont donnés également pour réfuter l'objection possible d'après laquelle le gaz X_3, (connu par son rapport $\frac{e}{m}$) serait un atome de carbone avec 4 charges. Ce serait plutôt un hydrogène triatomique mais les propriétés chimiques de X_3 montrent qu'il ne joue pas par rapport à l'hydrogène un rôle analogue à celui de l'ozone par rapport à l'oxygène. Ce gaz aurait une ressemblance assez grande avec l'hélium et l'argon ; il serait toutefois capable de se combiner avec la vapeur de mercure, après étincelle et avec le cuivre chauffé.

Il est inutile d'insister sur le haut intérêt que présentent ces recherches et tout en se gardant d'en tirer des conclusions trop fermes, envisager la méthode d'analyse par rayons positifs, sous la forme que lui a donnée J.-J. Thomson, comme un auxiliaire extrêmement précieux dans l'étude des évolutions atomiques. E. Henriot.

Désintégration cathodique dans un tube à vide. — Tyndall (A. M.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 415-427]. — L'auteur a entrepris ses expériences en vue de

déterminer l'influence de certains facteurs sur l'intensité de la désintégration cathodique.

L'intensité de cette désintégration était évaluée par la perte de poids de la cathode. Pendant la décharge il était nécessaire en général de pouvoir contrôler et mesurer la pression du gaz, l'intensité du courant et la chute cathodique de potentiel. Le schéma du dispositif utilisé est représenté sur la figure 1 : le tube de décharge D pouvait être ouvert en J ; la cathode C était maintenue par un crochet en fil de fer F enfermé dans une gaine en verre H; la chute cathodique était mesurée par un fil très fin de pla-

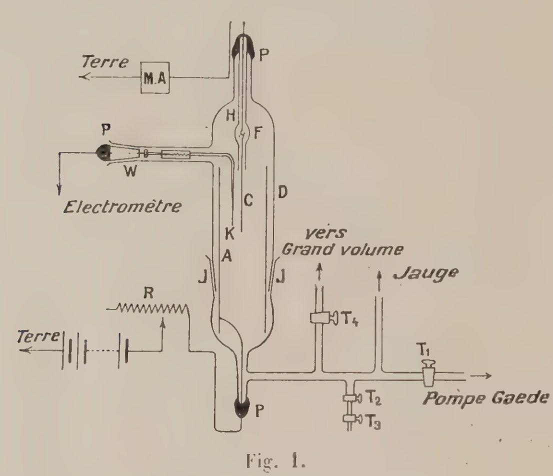


Fig. 1.

tine K; la différence de potentiel entre K et C était mesurée par un électromètre de Braun. L'anode était formée le plus souvent par un cylindre en cuivre A, relié au pôle positif d'une batterie de petits accumulateurs ; dans quelques cas, on prenait comme anode un disque d'aluminium, et le cylindre A était remplacé par un cylindre de verre qui recueillait le dépôt formé par les particules cathodiques.

Les expériences ont porté en général sur des cathodes constituées par des fils de platine, ayant 1,35 mm de diamètre et 6 cm de longueur utile ; les extrémités des cathodes étaient hémisphériques. Dans quelques expériences on a utilisé des cathodes en cuivre de 4 mm de diamètre et 5,75 de longueur.

Voici les résultats obtenus :

1° Pour une même chute cathodique de potentiel, on observe :

a) que des variations très notables dans la pression n'ont aucune influence sur l'intensité de la désintégration pour un courant donné et une même durée de la décharge.

b) que des cathodes neuves et des cathodes ayant déjà servi ne se distinguent pas pratiquement dans les mêmes conditions de courant et de durée.

c) que la densité du courant demeurant la même, l'intensité de la désintégration reste constante pendant toute la durée de la décharge.

2° L'influence de la chute cathodique de potentiel avait été étudiée soigneusement par Holborn et Austin, qui avaient trouvé que les métaux peuvent être divisés en deux groupes, pour lesquels la désintégration y, exprimée en milligrammes par demi-heure pour un courant de 0,6 ampère est donnée par la formule :

$$= \frac{kA}{n} (V - 495) \times 10^{-2}$$

où A désigne le poids atomique, n la valence et V la chute cathodique en volts; le coefficient k, avec l'air, est égal à 0,0016 pour les métaux du premier groupe et à 0,0018 pour ceux du deuxième. Tyndall a essayé de vérifier cette formule pour de faibles valeurs de la chute cathodique. Il a constaté que la variation de y en fonction de V ne demeure plus linéaire pour de faibles valeurs de V ; en particulier pour $V = 500$ volts, la désintégration n'est pas nulle comme l'indiquerait la formule. C'est aux environs de $V = 325$ volts, et pour des courants de 6,15 à 3,08 milliampères que la désintégration devient, sinon nulle, du moins très faible.

3° Kohlschutter avait également indiqué que la désintégration était proportionnelle à la densité du courant. L'étude plus complète de Tyndall montre que cette relation n'est pas générale. Les courbes représentatives de la désintégration en fonction du courant s'aplatissent à mesure que croît l'intensité.

4° De quelques essais préliminaires en vue de déterminer l'influence de la nature du gaz, on peut conclure qu'il n'y a aucune différence appréciable entre la désintégration dans l'hydrogène et dans l'air sous des conditions analogues.

Le mémoire se termine par quelques considérations théoriques sur l'explication des phénomènes observés.

A. Boutaric.

Effet de la température et de l'occlusion des gaz sur les propriétés photo-électriques des métaux, des oxydes et des sulfures. — Hallermann (A.) [*Zeitsch. f. Wiss. Phot.*, **13** (1914) 186]. — Les recherches de Lienhop, Millikan, Ladenburg et autres, ont montré que l'effet photo-électrique sur les métaux est sensiblement indépendant de la température. Il était intéressant de rechercher si cette propriété s'étend aux composés métalliques tels que les oxydes et les sulfures. A cet effet l'auteur s'est servi d'un tube à vide muni latéralement d'une fenêtre de quartz permettant l'entrée de la lumière ultra-violette. La substance à étudier est portée par un bouchon rodé portant deux électrodes de platine destinées au courant de chauffage de la substance ; lorsque celle-ci est traversée par un courant suffisant on peut la porter jusqu'au rouge vif sans craindre d'endommager le tube. La substance joue le rôle de cathode et les corpuscules négatifs qu'elle peut émettre sont recueillis dans un cylindre de Faraday relié à l'électromètre. Le vide réalisé est de 0,0001 mm de mercure.

Pour obtenir avec les métaux des résultats constants, il faut les maintenir plusieurs heures au rouge vif dans le vide en laissant agir la lumière ultra-violette. On arrive ainsi à obtenir des courants photo-électriques sensiblement indépendants de la température entre des limites très étendues (200°-600°). Les métaux sur lesquels on a vérifié ce résultat sont l'or, le palladium et le platine.

On a alors recherché si la même constance se vérifie avec les oxydes métalliques, et on a trouvé qu'en effet l'oxyde de cuivre et la chaux donnent des courants photo-électriques invariables entre la température ordinaire et 600°. Il semble en être de même des oxydes d'uranium, de zinc, de cérium, de thorium, de baryum, qui fournissent d'ailleurs des effets très faibles. L'effet a semblé pratiquement nul avec l'oxyde de fer.

Des expériences ont ensuite été faites à différentes températures en construisant les courbes de courant en fonction du voltage (courbes de saturation) aussi bien pour des voltages croissants que pour des voltages décroissants. S'il n'y a pas de fatigue photo-électrique, les deux courbes doivent être superposables On a aussi fait varier le potentiel de l'oxyde chauffé afin de déterminer le potentiel disruptif et sa variation avec la température (dans l'obscurité). Les résultats principaux ont été les suivants :

1° A haute température, les électrodes d'oxydes métalliques ne présentent pas de fatigue. Ce phénomène est en faveur de l'idée qui attribue la fatigue à une absorption de gaz.

2° Le potentiel disruptif diminue très vite quand la température s'élève.

3° Les oxydes métalliques se comportent comme les métaux au point de vue de la forme des courbes de saturation. Celle-ci ne change pas avec la température.

Les sulfures de cuivre et d'argent subissent une transformation polymorphique à 105° et 170°. On a constaté que cette transformation ne s'accompagne d'aucune discontinuité dans l'émission photo-électrique. Ce fait, rapproché des observations de Dember sur l'invariabilité de l'émission photo-électrique durant la fusion, indique que l'état d'agrégation de la matière n'influe pas sur les effets photo-électriques.

Si l'on chauffe longtemps un métal dans le vide, puis qu'on fasse passer la décharge dans un tube à gaz raréfié dont le métal soit l'anode, sa sensibilité photo-électrique diminue; si le métal a été employé comme cathode, sa sensibilité photo-électrique augmente. Plus la température est haute, moins cet effet est marquée, et vers 400° il disparaît entièrement. On n'a pu distinguer d'effet chimique spécifique dû à la nature du gaz raréfié. Comme d'après Skinner, les métaux jouant le rôle de cathode dégagent des gaz, tandis qu'à l'anode ils en absorbent, et comme cette absorption diminue avec la température, le résultat ci-dessus est favorable à la conception de Millikan et Winchester et de Ladenburg sur la diminution de l'effet photo-électrique par les gaz occlus. Léon Bloch.

Sur l'influence du mouvement de la source sur la vitesse de la lumière. — **Zemplen (G.).** — [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 534-536]. — En admettant cette influence, à vrai dire difficile à comprendre, on peut retrouver les résultats négatifs de Michelson et Carlig sans être obligé de recourir aux paradoxes du principe de relativité. L. Bloch.

Sur la question de l'analogue électrique du phénomène de Zeeman. — **Paschen (F.)** et **Gerlach (W.).** — [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 489-490]. — L'effet récemment découvert par Stark et qui consiste dans la décomposition sous l'action du champ électrique de certaines raies spectrales émises par les rayons canaux est-il comme le croit Stark l'analogue électrique du phénomène de Zeeman ou n'existe-t-il pas entre ces deux phénomènes des différences d'ordre de grandeur qui rendent difficile leur attribution à un mécanisme commun? C'est ce que MM. Paschen et Gerlach sont arrivés à décider en étudiant l'effet Stark non seulement sur une raie d'émission mais sur une raie d'absorption. Ils se sont adressés à cet effet à la raie 2506 du mercure qui, d'après les belles expériences de Wood, peut être complètement absorbé par la vapeur du mercure très raréfié et réémise sous forme de rayonnement de résonance d'une façon remarquablement monochromatique. En employant comme source monochromatique la « lampe de résonance » de Wood et en mesurant l'intensité de cette lampe au moyen d'un dispositif photoélectrique très sensible on peut voir si cette intensité varie 1° quand on place dans un champ électrique intense (1500 volts/cm.) la lampe de résonance elle-même, 2° quand on place dans un champ électrique un tube d'absorption à vapeur de mercure intercalé entre la lampe et la réception photoélectrique. Le résultat a été négatif dans les deux cas, c'est-à-dire que le champ électrique utilisé ci ne modifiait ni la longueur d'onde émise, ni l'intensité de l'absorption. Les différences qu'on aurait pu observer avec le dispositif sensible qu'on employait étaient de 1/1000 ainsi qu'on s'en est assuré en refaisant les expériences de Malinowski qui ont montré l'extraordinaire sensibilité de la « lampe de résonance » au champ magnétique. MM. Paschen et Gerlach concluent que l'effet Stark n'est pas l'analogue électrique du phénomène Zeeman, car alors ils auraient dû obtenir un effet mesurable même avec des champs électriques 100.000 fois plus faibles que celui dont ils se sont servi. L'effet Stark est d'un tout autre ordre de grandeur et doit plutôt se rapprocher des effets magnétiques anormaux observés par Wiot sur certaines raies spectrales des rayons canaux.

L. Bloch.

La constante diélectrique de l'azote à haute pression. — **Boderen (E).** [*Rendic. Acad. d. Lincei*, **22** (1913) 480-482]. — Les pressions employées vont de 87 à 226 atmosphères, la densité a varié dans ces limites entre les valeurs 80 et 195 (rapportée à la densité normale) et la constante diélectrique entre 1,04750 et 1,11867 : la quatrième décimale doit être tenue pour exacte. La loi de Gladstone n'est vérifiée qu'approximativement, les écarts sont systématiques et atteignent 25 pour 1000. Au contraire la loi $\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d} = C^{te}$ se vérifie très bien, avec une valeur de la constante égale à $1{,}954 . 10^{-4}$. Ces nombres se raccordent très convenablement aux résultats obtenus par Tangel entre 1 et 100 atmosphères.

La Magnétochimie des composés du fer et la théorie du magnéton. — **Carrera (B.)** et **Moles (E.)** [*Arch., Sc. Phys. Nat.* **36** (1913) 502-518]. — L'installation avec laquelle les premières observations ont été exécutées a été conservée, sauf quelques modifications concernant le récipient contenant le liquide, le tube placé entre les pôles de l'électro-aimant, et le dispositif de mesure. Ces modifications ont eu pour but de placer le liquide dans une atmosphère d'hydrogène, et de maintenir le tube et le récipient à la même température. Les expériences ont eu pour but d'étudier l'influence de la concentration et de

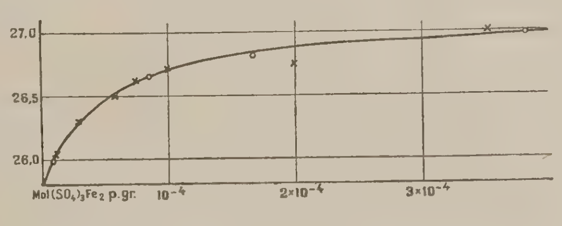


Fig. 1.

l'état du corps dissous sur la susceptibilité; les corps sur lesquels les expériences ont porté sont le sulfate ferrique et le ferrocynaure de potassium.

Le sulfate ferrique a été d'abord dissous de façon à former une dissolution concentrée, les autres dissolutions ont été faites en partant de cette dernière; la recherche de l'acide libre, a montré, qu'il y avait pour le sulfate un excès de moins de 1 pour 100 d'acide pour la solution initiale. La courbe a été tracée d'après les résultats expérimentaux (fig. 1). Cette courbe a la même forme que celle trouvée pour Cl^3Fe; elle tend vers 27 quand la concentration croît, elle en diffère en ce qu'elle ne semble pas se rapprocher d'un nombre entier pour des solutions très diluées, et en ce que la valeur absolue de l'asymptote était

29 pour Cl^3Fe. Les auteurs ont également étudié l'influence d'addition de quantités croissantes de SO^4H^2 sur la susceptibilité de $(SO^4)^3Fe^2$; la concentration de ce dernier corps était de 15,86 grammes par kilogramme. Les résultats ont permis de construire la courbe (fig. 2). Cette courbe diffère de celles représentant la marche de dissolutions d'acides de Cl^3Fe et $(AzO^3)^3Fe$, le graphique étant continu; mais il indique que pour des dissolutions suffisamment acides, le nombre de magnétons du fer est 29 comme pour le chlorure et le nitrate. Les auteurs supposent que l'état du fer de $(SO^4)^2Fe^2$ dans les dissolutions neutres et acides n'est pas

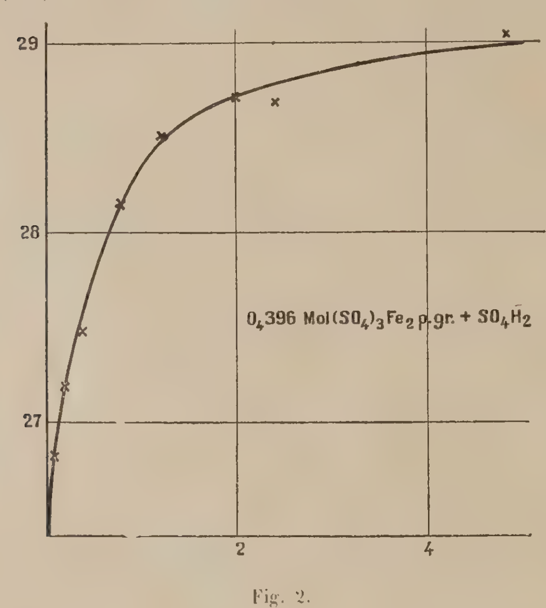


Fig. 2.

le même, le vrai ion ferrique correspond à ces dernières, puisque le nombre des magnétons est le même que celui qui correspond à cet ion dans Cl^3Fe et $(AzO^3)^3Fe$.

D'après les recherches qui ont été faites avec le ferricyanure, la susceptibilité moléculaire de ce corps est pratiquement invariable.

Des mesures ont été faites avec des solutions de chlorure ferrique, dont la concentration était $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{40}$ mol., d'abord directement et avec des solutions chaudes dans un bain à 80° pendant 15 minutes. La variation de susceptibilité est très grande dans les solutions $\frac{1}{40}$ mol. qui sont les plus dissociées, elle est moindre dans les $\frac{1}{20}$ mol. et presque insignifiante dans les $\frac{1}{10}$ mol., la formation de l'oxychlorure dans ces dernières fait varier très peu le caractère magnétique de la solution. Ed. Salles.

Le magnéton et la constante de Planck. — Chalmers (E. D.) — [*Nat.*, 92 (1914) 687]. — Si l'on emploie la nomenclature d'Allen, un électron de charge e et de masse m, se déplaçant suivant un orbite circulaire de rayon a avec une vitesse angulaire ω aura une quantité de mouvement angulaire $ma_2\,\omega$ et un moment magnétique $\frac{1}{2}ea^2\omega$. D'après Bohr, la quantité de mouvement angulaire est reliée à la constante h de Planck par la relation $ma^2\omega = \frac{h}{2\pi}$, et par suite le moment magnétique devient $\frac{eh}{\pi m}$. La valeur du moment magnétique par atome gramme $n\frac{eh}{4\pi m}\frac{R}{k}$ où n est le nombre d'électrons par atome, R et k les constantes de la théorie des gaz, est égal à $5617,1 \times n$. Or, Weiss a trouvé que le moment magnétique par atome gramme est égal à 1123,5, de sorte que le nombre de tels électrons dans 5 atomes est égal au nombre de magnétons par atome. Ce nombre 5 devient 10 si on suppose que le mouvement angulaire est égal à $\frac{h}{\pi}$.

E. Salles.

Radiations

Le problème de la radiation. — Fournier d'Albe (E.-E.) [*Nat.*, 92 (1914) 689-691]. — L'auteur expose dans un but de vulgarisation, les faits qui ont amen[é] à concevoir l'hypothèse des quanta. Il ne croit pas à l'uti[li]lité du principe de relativité, qu'il appelle la plus grande preuve de suggestion collective depuis les rayons N.

E. Salles.

Sur la théorie des quanta. — M. Wolfke [*Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, 15 (1913) 1123]. — L'auteur dédui[t] la relation classique de Planck $\frac{\varepsilon}{\nu} = h$ de la théorie électro[-] magnétique classique (changement de fréquence par réflexion) en admettant simplement que l'énergie lumineuse se com[-] pose d'atomes indestructibles dont le nombre n'est pa[s] modifié par réflexion sur un miroir parfait. De là il dédui[t] aisément la loi de Planck et les formules de la pression d[e] radiation. L. Bloch.

Sur les fluctuations du rayonnement α dan[s] une solution radioactive. — Svedberg (T.). [*Phys. Zeitsch.*, 15 (1914) 512-516]. — L'auteur trouve expéri[-] mentalement que les fluctuations du rayonnement α dan[s] une solution de chlorure de radium ne suivent pas la l[oi] simple prévue par la théorie de v. Schweidler, mais o[nt] une plus grande amplitude et suivent une loi plus compli[-] quée. La cause de ce désaccord n'est pas encore bie[n] éclaircie. L. Bloch.

Rayons X et cristaux métalliques. — Owen (E.-A.) et Blake (G.-C.) — [*Nat.*, 92 (1914) 686-687]. — U[n] échantillon de cuivre a été divisé en deux, un des de[ux] fragments a été porté à température élevée, puis refroi[di] graduellement. Un faisceau de rayons X a été alors diri[gé] sous incidence presque rasante sur les deux fragments, [et] les rayons réfléchis ont été reçus sur une plaque photogra[-] phique. Dans le cas seul de l'échantillon chauffé, on [a] observé des taches indiquant la présence de cristaux. De[s] photographies ont été également prises avec des rayons q[ui] avaient traversé des cristaux d'antimoine, de zinc, et d'a[l-] liage de zinc (50 pour 100 Al et 50 p. 100 Cu).

E. Salles.

La transmission des rayons cathodiques à tr[a-] vers la matière. — Whiddington (R.) [*Proc. Ro[y.] Soc.*, 89 (1914) 554-560]. — Les expériences brièveme[nt] décrites dans cette note montrent que la loi de Léna[rd] disant que le coefficient d'absorption des rayons cath[o-] diques traversant de minces feuilles métalliques est lié [à] leur vitesse par la relation $\lambda v^4 =$ constante n'est général[e]

ient pas exacte lorsque λ est mesuré par la proportion de ıyons incidents et transmis. La formule :

$$\lambda = \frac{b}{v^4} + c$$

·présente exactement les faits, dans certaines limites de tesse.

Il apparaît que la limite inférieure de vitesse dépend ·ulement de l'épaisseur de la feuille absorbante, tandis ıe la limite supérieure est déterminée par la nature du ıétal. Cette limite supérieure, dans le cas du cuivre, cor-·spond exactement à la vitesse des rayons nécessaire pour xciter l'émission Röntgen (série K) caractéristique du uivre. Le même fait ne se retrouve pas pour d'autres ıétaux. Pour l'or, la constante c est nulle et la loi de énard s'applique.

La limite inférieure donne un moyen facile de déter-ıiner la constante a de la relation

$$v_0^4 - v_x^4 = ax.$$

es mesures montrent que le rapport $\frac{a}{\rho^{\frac{1}{2}}}$ est à peu près onstant, où ρ est la densité du métal absorbant. Dans le as des rayons γ, le rapport $\frac{a'}{A^{\frac{1}{2}}}$ où A est le poids atomique u métal et $a' = a\frac{A}{\rho}$ est à peu près constant.

L. Brüninghaus.

La distribution de la radiation Röntgen réfrac-ée. — Wilson (H.-A.) [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 583-585]. – En se basant sur le fait que les métaux se présentent ous la forme de petits cristaux noyés dans une masse morphe, l'auteur obtient une formule de distribution des ıyons réfractés contenant deux termes. L'un est obtenu en ıpposant que les faces des cristaux ont toutes les orienta-ons possibles, l'autre provient des phénomènes dans la ıasse amorphe. On trouve alors la formule d'intensité.

$$I_\theta = A\frac{1 + \cos^2\theta}{\cos\frac{\theta}{2}} + B(1 + \cos^2\theta).$$

ù θ est égal à deux fois l'angle d'incidence. La formule ·présente le mieux les résultats de l'expérience si on fait =B.

R. Girard.

Étude expérimentale sur l'interférence des ayons Röntgen. — Clocker (A.). [*Phys. Zeitsch.*, **15** 914) 401-405]. — L'auteur commence par rappeler les ·sultats qu'il a obtenus en commun avec E. Wagner, ıvoir : 1° les rayons Röntgen diffractés par un réseau de l gemme sont des rayons monochromatiques (en ce sens ı'outre la longueur d'onde fondamentale ils peuvent con-·nir des harmoniques) par opposition avec les rayons émis ır un tube à vide, qui constituent de la « lumière blan-ıe » ; 2° cette source de rayonnement monochromatique est montrée assez intense pour permettre l'obtention en n temps modéré (15 à 20 heures) de photographies cris-llines parfaitement « sélectives » ; 3° la comparaison des ichés fournis par un cristal avec les rayons Röntgen mo-ochromatiques issus d'un autre cristal et avec les rayons öntgen hétérogènes permet de tirer des conclusions sur la ructure réticulaire du premier cristal et sur le rapport de ·s paramètres à ceux du second.

Dans le présent travail les considérations qui précèdent ıt été appliquées aux rayons monochromatiques fournis ır le sel gemme. Ces rayons rencontrent un second cristal ıromure de potassium) sous un angle parfaitement connu et repéré par rapport aux directions cristallographiques. On peut faire une seconde expérience en remplaçant les rayons monochromatiques par le rayonnement du tube à vide. Les deux figures d'interférence obtenues de la sorte se correspondent, mais naturellement l'image monochromatique ne contient qu'une faible partie des taches présentes dans l'image blanche. L'étude comparée de ces deux images permet de reconnaître que le réseau du bromure de potassium doit être un réseau cubique à faces centrées. On trouve aussi directement que le rapport d'axes du bromure de potassium et du sel gemme est égal à 1,15 alors que le calcul fondé sur l'hypothèse du réseau cubique à faces centrées conduit à la valeur très voisine 1,17. Des recherches analogues ont été faites par l'auteur sur la sylvine et la fluorine.

L. Bloch.

Expériences d'interférence dans un gaz très raréfié. — Kerschbaum (F.-P.). [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 397-415]. — J.-J. Thomson a montré que la théorie corpusculaire de la lumière qu'il a donnée permettait d'expliquer en gros les phénomènes d'interférence et de diffraction. Son explication suppose que les corpuscules lumineux, traversant la matière, excitent par résonance la vibration des systèmes d'électrons qu'ils rencontrent : ces électrons deviennent eux-mêmes des centres d'émission de nouveaux corpuscules qui, par suite des phénomènes de résonance, présentent entre eux et présentent avec les corpuscules primaires des différences de phases déterminées, d'où la possibilité de phénomènes d'interférence. Si la lumière était produite dans un gaz à basse pression les phénomènes de résonance précédents ne pourraient pas avoir lieu avec la même intensité, et, pensait J.-J. Thomson, un dispositif d'interférence installé dans le même tube où se produit la lumière — que n'aurait à traverser alors aucun milieu matériel — devrait donner des résultats négatifs.

L'auteur a réalisé cette expérience. Dans un tube à parois de quartz il a installé le dispositif des deux fentes d'Young. Le tube est divisé en deux compartiments que sépare une étroite ouverture ; l'un d'eux, A, contient de la vapeur de mercure sous une pression de $\frac{1}{1000}$ de mm. dont on excite la fluorescence par l'action de rayons ultra-violets : dans ces conditions la vapeur de mercure émet par résonance des radiations également ultra-violettes et rigoureusement monochromatiques de longueur d'onde $\lambda = 2536$ A. ; le deuxième compartiment B, dans lequel est installé le dispositif d'interférence peut être plongé dans l'air liquide, de façon que la pression de la vapeur de mercure soit beaucoup plus faible $\frac{1}{100\,000}$ de mm. (en réalité du mercure distille constamment de A vers B mais on maintient le vide dans B par une pompe). Une plaque photographique extérieure au récipient, au delà de B, permet d'inscrire les franges d'interférence qui, si elles se produisent, seront formées par des radiations ultra-violettes.

En laissant dans B du gaz à la même pression que dans la chambre A $\left(\frac{1}{1000}\text{ de mm.}\right)$ les radiations émises par A sont absorbées complètement et aucun phénomène d'interférence n'est perçu. Mais en plongeant B dans l'air liquide et actionnant une pompe qui maintient un vide suffisant, les franges apparaissent et sont très nettes : leur distance montre qu'elles correspondent bien à la longueur d'onde qu'on a en vue $\lambda = 2536$ A.

Ces expériences ne confirment donc pas les vues de J.-J. Thomson. Toutefois, conclut l'auteur, il ne s'ensuit pas que l'énergie émise par un oscillateur élémentaire doive être considérée comme se propageant par ondes

sphériques continues. Il apporte quelques modifications à la théorie de J.-J. Thomson qui lui permettent de devenir d'accord avec les faits observés ; il imagine en particulier qu'une ligne de force, trajectoire des corpuscules lumineux n'est pas immobile, mais est animée de très rapides mouvements transversaux en sorte qu'une série d'oscillations ne peut être regardée comme se propageant suivant une ligne rigoureusement droite ; dans ces conditions on peut très bien supposer que les différentes parties d'un même train d'oscillations puissent traverser les deux fentes du dispositif interférentiel et prendre ensuite une différence de phase constante qui rend possible l'interférence.

A. Boutaric.

Sur la théorie de l'effet Dobge. — Schrödinger (E.). [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 497-503]. — La figure d'interférence fournie par un réseau linéaire ne dépend pas des conditions aux bords quand le nombre des points est suffisamment grand. Ceci provient de ce que les interférences ne sont déterminées que par les couples de points relativement rapprochés. Ce résultat de bon sens découle ici automatiquement du calcul sans hypothèse particulière. La conception primitive de Laue-Tank, d'après laquelle la rapide disparition de l'allongement des taches, quand on augmente la distance cristal-anticathode proviendrait du mouvement thermique n'est pas nécessairement fausse, comme il semblait découler de la théorie de Dobge. Si elle se confirmait, ce serait en même temps une confirmation de la théorie esquissée ici par M. Schrödinger. Cette théorie conduit elle aussi à une diminution d'intensité et finalement à une disparition des taches quand la température augmente. La grandeur et la forme de ces taches dépendraient par contre surtout des facteurs autres que la température.

L. Bloch.

Théorie de la réflexion des rayons X. — Darwin (C.G.). [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 315-333]. — La structure des lignes photographiées par Moseley dans sa méthode de détermination du spectre des rayons X des éléments est discutée.

En procédant à l'aide d'une théorie exactement analogue à celle de la lumière, l'intensité de la réflexion est trouvée pour les radiations monochromatiques et pour les radiations hétérogènes.

L'existence d'un indice de réfraction pour les substances cristallines ou amorphes est indiquée par la théorie. La correction pour l'effet de température est calculée. L'effet de plusieurs électrons dans un atome est aussi calculé. Les résultats sont comparés avec les résultats expérimentaux de Moseley et Darwin sur le sel gemme et il apparaît que la réflexion est si bonne que la formule dont on se sert ne convient pas tout à fait. L'onde diffractée par un atome modifie la vibration des autres.

R. Girard.

Les spectres de rayons X donnés par des cristaux de soufre et de quartz. — Bragg (W.-H.) [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1914) 575-580]. — Cette note est relative aux premiers résultats obtenus avec le soufre et le quartz, par l'étude des cristaux au moyen des spectres fournis par les rayons X.

1° *Soufre* (*orthorhombique*). — Les mesures cristallographiques usuelles donnent trois axes inégaux, à angle droit l'un de l'autre, dont les longueurs sont entre elles dans la proportion : 0,813 : 1 : 1,903. On peut en conclure que l'élément de structure a pour base le parallélipipède rectangle (fig. 1). L'examen des spectres justifie cette manière de voir.

La préparation des cristaux est très simple, vu que la réflexion n'a pas lieu sur la surface mais dans la masse du cristal. Il suffit de frotter un cristal ordinaire de soufre sur un morceau de papier de verre. Le tube à rayons X était à anticathode de palladium. La ligne principale du palladium ($\lambda = 0{,}576 \times 10^{-8}$ cm) était réfléchie par le sel gemme (100) suivant les angles suivants (pour les lettres, voir fig. 1).

Plan	100	010	001	011	101	110	111
	OCDB	OAEC	OAFB	AODG	BOEG	OCGF	ABC
Déviation	6°,2	5°,15	10°,5	5°,9	7°?	4°,07	4°,15

Il est clair qu'il y a une connexion entre ces nombres et les rapports cristallographiques 0,813 : 1 : 1,903. Par exemple, les déviations 6,2 et 5,15 correspondant aux plans (100) et (010) sont dans le rapport 1 : 0,83 ; et les espacements de ces plans sont par suite dans le rapport inverse, soit 0,813 : 1. (Rappelons que la déviation θ est liée à l'espacement d et à la longueur d'onde λ par $\lambda = 2d \sin \theta$, soit sensiblement $\lambda = 2d \times \theta$). Mêmes vérifications pour les autres plans.

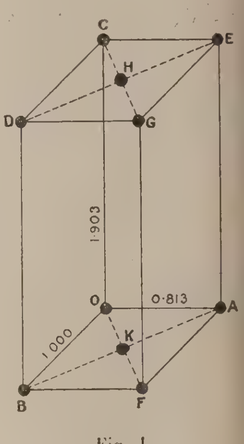


Fig. 1.

On a donc examiné les résultats obtenus avec les diverses formes de réseau qui peuvent être associées avec la figure 1. Le choix est très limité, et on trouve facilement que la forme correcte est celle qui correspond à un atome de soufre à chaque sommet et aux centres des deux faces perpendiculaires à l'axe le plus long. Alors, chaque atome d'un sommet est au point de rencontre de huit éléments de volume ; un huitième de chaque atome peut donc être considéré comme appartenant à l'élément de volume qui y aboutit. Chacun des deux atomes situés aux centres des faces appartient également aux deux éléments de volume ayant une face commune, d'où la moitié de chacun de ces deux atomes pour chaque élément. A chaque élément de volume appartient donc en tout la matière de deux atomes $\left(\frac{8}{8}\right.$ d'atomes aux 8 sommet, et $\frac{2}{2}$ d'atomes aux 2 faces perpendiculaires à l'axe le plus long$\left.\right)$.

Lorsqu'il y a plusieurs réseaux se pénétrant mutuellement, les spectres obtenus sont les mêmes que ceux donnés par un réseau unique, si on considère seulement les positions des spectres du 1er ordre dans chaque cas, à moins qu'il n'arrive que les plans d'un réseau bissectent exactement les mailles de l'autre.

Supposons qu'il y ait n réseaux. D'après le calcul précédent, dans chaque unité de volume abc il y a $2n$ atomes. En prenant $1{,}64 \times 10^{-24}$ pour poids de l'atome d'hydrogène, le volume abc contient une masse de matière égale à :

$$2n \times 32 \times 1{,}64 \times 10^{-24} \text{ grammes} = n \times 104{,}5 \times 10^{-24}$$

La densité du soufre est :

$$2{,}07 \quad \text{et} \quad a = b \times 0{,}813 \quad c = b \times 1{,}903 ;$$

d'où :

$$b^3 \times 0{,}813 \times 1{,}903 \times 2{,}07 = n \times 104{,}5 \times 10^{-24}$$

$$(1) \qquad b^3 = n \times 32{,}75 \times 10^{-24}.$$

L'angle de déviation du spectre du 1er ordre du plan (010)

est $5^o,15$, et l'espacement de ces plans est $\frac{b}{2}$ en raison de la forme supposée au réseau. Ainsi :

$$0,576 \times 10^{-8} = b \times \sin 5^o,15$$
$$= b \times 0,0898.$$

$$b = 6,41 \times 10^{-8} \quad b^3 = 263,4 \times 10^{-24} \qquad (2)$$

En comparant (1) et (2), on voit que n doit être égal à 8. Substituons cette valeur dans (1); on obtient :

$$b = 6,40 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Ceci donne les dimensions actuelles du réseau de la figure 1, et il est alors aisé de trouver les espacements relatifs des diverses séries de plans réfléchissants, et par suite les angles de déviation auxquels les spectres du 1[er] ordre doivent apparaître. Voici le tableau de comparaison des valeurs calculées et observées.

Plan		100	010	001	011	101	110	111
Déviation	calculée	6,35	5,2	1,33	5,85	6,82	4,06	4,3
	observée	6,2	5,15	10,5	5,9	7,0	4,07	4,15

A l'exception du plan (001), l'accord est assez satisfaisant. L'exception est d'ailleurs très intéressante ; l'angle de réflexion observé est huit fois ce qu'il serait s'il y avait seulement un réseau. La signification de ce fait est évidemment que les huit réseaux dérivent l'un de l'autre par mouvements comprenant des translations successives égales parallèles à l'axe c; tous les spectres disparaissent jusqu'au huitième.

2° Quartz. — L'analyse des spectres obtenus avec le quartz est analogue à la précédente. Les résultats montrent qu'il est nécessaire d'employer un réseau hexagonal, représenté figure 2, où $Ii = c$, $IF = a$, et $c = a \times 1,1$ en

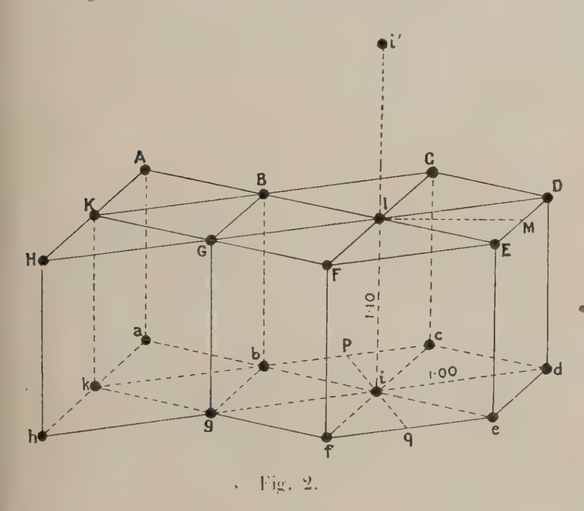


Fig. 2.

accord avec les données cristallographiques. Le rayon principal du palladium est réfléchi par une face du prisme en faisant un angle de déviation de $5^o,90$.

$$\text{D'où} \quad IM = \frac{2}{2 \sin \theta} = \frac{0,576 \times 10^{-8}}{2 \times 0,0680} = 4,25 \times 10^{-8}.$$

$$a = IM \text{ cosec. } 60^o = 4,88 \times 10^{-8}.$$

Nous pouvons prendre IDEF *idef* pour parallélépipède élémentaire, ayant un atome à chaque sommet. Son volume est égal à :

$$Ca^2 \sqrt{3}/2 = 111,3 \times 10^{-24}$$

dont la masse correspondante a pour valeur, connaissant la densité 2,66 du quartz :

$$2,66 \times 111,3 \times 10^{-24} = 296 \times 10^{-24}.$$

Si n est le nombre de molécules associées au parallélépipède, la masse doit aussi être égale à :

$$n\,(28,3 + 32) \times 1,64 \times 10^{-24} = n \times 99 \times 10^{-24}$$

d'où $n = 3$; il y a donc trois réseaux de la forme supposée, avec chacun desquels une molécule est associée.

On peut dès lors calculer l'espacement des différentes séries de p'ans, et les angles auxquels les lignes du palladium doivent être réfléchies. Voici les valeurs observées et calculées :

Plan	ED*de*	I*de*	FD*df*	G*pq*	*ide*	BG*ed*	AH*ed*	BDF
Observé	3,9	4,93	6,60	9,2	8,4	7,25	10,15	?
Calculé	3,9	4,95	6,75	9,1	8,3	7,3	9,5	?

Il est curieux de remarquer que BDF n'a donné aucune réflexion.

Il faut dire cependant que des expériences plus récentes ont donné à l'auteur une faible réflexion due à ce plan. La valeur de l'angle de déviation montre que l'espacement des plans parallèles à BDF est le tiers de I*i*. Ceci veut dire que les trois réseaux peuvent être dérivés l'un de l'autre successivement par translations égales parallèles à l'axe c.

Beaucoup de plans donne une très bonne réflexion, et des spectres d'un ordre supérieur au premier, de sorte que la structure du quartz pourra être complètement élucidée ; il y a évidemment trois réseaux de la forme indiquée (figure), se pénétrant mutuellement, pour chaque atome de la molécule de silice. Ils peuvent vraisemblablement être dérivés l'un de l'autre par une translation égale à $\frac{c}{3}$ le long de l'axe c, accompagnée d'une rotation de 120° autour d'une ligne parallèle à l'axe. Ceci constitue un mouvement en hélice, qui peut être droit ou gauche. Il reste à compléter la détermination des positions des réseaux du silicium et de l'oxygène par rapport au sens de la rotation.

L. Brüninghaus.

Sur la façon de traiter les systèmes couplés par la méthode des vibrations propres. — **Dobge (P.) et Korn (J.)** [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 490-497]. — On sait que la méthode de Born (méthode des vibrations propres) conduit à des résultats satisfaisants lorsqu'il s'agit d'un corps solide unique. Le principe de cette méthode consiste à traiter le corps solide (composé de N molécules) comme un continu capable de vibrer suivant les lois de l'élasticité. La vibration propre la plus générale du corps peut se décomposer en série ordonnée suivant les fonctions fondamentales et en arrêtant cette série au terme de rang 3 N, c'est-à-dire en conservant un nombre de termes égal au degré de liberté du système, on trouve que si chacun de ces degrés de liberté possède l'énergie que lui attribue la formule de Planck le corps solide dans son ensemble se comportera, en ce qui regarde ses propriétés thermodynamiques, de la façon exigée par les résultats de Nernst, Einstein et autres.

Born a trouvé quelques difficultés à étendre sa théorie du système de deux corps couplés de façon à pouvoir exercer des actions l'un sur l'autre à travers une surface qui leur est commune. Il arrive à des résultats peu vraisemblables en admettant que dans le système double comme dans un système simple, il y a une limite unique, déterminée par le nombre total des degrés de liberté, à laquelle il faut arrêter les développements en série. Il trouve en particulier ce résultat difficile à admettre que l'énergie du système

double ne dépend pas linéairement des proportions de ses constituants. Pour éviter ces conclusions, et retrouver des résultats conformes à l'expérience, il convient de renoncer à l'hypothèse arbitraire de Born. MM. Dobge et Kern montrent qu'un système de deux solides accouplés superficiellement ne possède pas, comme le suppose Born, une seule fréquence-limite, mais deux fréquences critiques distinctes, au voisinage desquelles le nombre des degrés de liberté augmente indéfiniment. D'ailleurs le spectre élastique ou acoustique du système est la superposition des spectres de ses deux constituants, de sorte que la loi d'additivité des propriétés thermodynamiques se trouve vérifiée. Les auteurs établissent ce résultat sur un cas particulier dont ils font la discussion complète, celui de deux cordes vibrantes, accouplées rigidement par une extrémité et fixée à l'autre extrémité. L. Bloch.

Photographie en couleurs de la luminescence. — Lohr (J.-M.) [*Phys. Chem.*, (1913) 675-681]. — Ces expériences sont un essai de l'emploi de la photographie des couleurs pour déterminer la qualité de la lumière visible émise pendant la luminescence cathodique et par des flammes de corps variés. Les plaques de Dufay se montrent assez sensibles aux plus faibles luminescences cathodiques des sels halogènes. Mais le changement de teinte occasionné par la chaleur du foyer lumineux de la lanterne nécessite quelques précautions si on veut projeter des teintes obtenues. R. Girard.

Effet de la lumière sur le voltage de décomposition. — Leighton (A) [*Phys. Chem.*, (1913) 695-702]. — Les expériences sont entreprises dans le but de déterminer l'effet de la lumière sur le voltage de décomposition des solutions de sulfate de cuivre. Une lampe à mercure était placée dans la solution entre les électrodes. Le voltage était maintenu constant pendant un certain temps et l'inspection de la cathode montrait si du cuivre avait été déposé.

Les résultats généraux sont les suivants :

Le voltage de décomposition d'une solution de sulfate de cuivre entre des électrodes de platine n'est pas affecté d'une façon appréciable quand l'anode est illuminée par une lampe à mercure. Le même voltage est augmenté quand la cathode est illuminée. La lumière tend à rendre la solution et le dépôt de cuivre moins stables. Il est possible de régler le voltage de façon à ce que le cuivre soit précipité sur la partie de la cathode non éclairée et ne le soit pas sur la partie éclairée. Le graphite absorbe quelque chose d'une solution de sulfate de cuivre, probablement un sel de cuivre, qui agit comme un dépolarisant anodique et peut être enlevé par oxydation électrolytique. La réaction est accélérée par la lumière. A cause de cette absorption le voltage de décomposition pour une solution de sulfate de cuivre avec une anode de graphite et une cathode de platine peut être abaissé à 0,4 volt environ. R. Girard.

L'effet de la lumière sur la charge électrique des particules suspendues. — Young (S.-W.) et Pingree (L.-W.) [*Phys. Chem.*, (1913) 655-674]. — On montre dans ce mémoire que toutes les suspensions, émulsions et solutions colloïdales présentent une sensibilité à la lumière en ce qui concerne leur vitesse de déplacement dans le champ électrique. Ces expériences faites dans des tubes de diamètres différents pour déceler et éliminer l'effet des parois, sont effectuées sur le sulfure d'arsenic, l'oxyde ferrique, le mastic, la chlorophylle, les bactéries, etc. On trouve dans certains cas comme effet une accélération positive, dans d'autres cas une accélération négative. Cela peut s'expliquer de deux manières. L'influence de la lumière pourrait affecter le degré de dispersion de la matière suspendue, augmentant la dispersion dans le cas d'une accélération positive, la diminuant dans le cas d'une accélération négative. L'influence de la lumière peut aussi se concevoir comme augmentant la charge électrique dans le cas d'une accélération positive et la diminuant dans le cas d'une accélération négative.

La seconde explication semble la meilleure car l'influence sur la dispersion ne peut se faire sentir sur les bactéries. Cependant dans les autres cas cette influence, sans être essentielle, peut avoir sa part. R. Girard.

Les propriétés des blocs de selénium. — White (G.-W.) [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 370.381]. — Quand un bloc de sélénium est éclairé, le changement de résistance dans la direction de la lumière est appréciable même avec des blocs épais.

On étudie un bloc de sélénium cristallisé coulé dans un logement isolant parallélépipédique dont deux faces opposées sont l'une en cuivre, l'autre constituée par une lame de verre recouverte par une lame semi-transparente de platine, en sorte qu'on peut faire passer un courant entre ces électrodes et éclairer le sélénium. La conductibilité peut alors être mesurée 1° dans une direction parallèle à la face illuminée (pont du 1er type); 2° dans une direction perpendiculaire à cette face (pont du 2e type). On compare les propriétés de ces deux types.

La variation de résistance est toujours plus grande dans un pont du second type. Le changement de conductibilité dans une couche mince à la surface illuminée d'un bloc homogène est insuffisante pour expliquer ce phénomène. L'effet de la lumière, l'effet du polissage des surfaces, l'influence de la nature et de la pression des électrodes, du voltage et d'autres conditions sur la résistance, tout montre l'existence d'une grande résistance au contact du sélénium et des électrodes. L'effet de la lumière est une variation de cette résistance au contact.

Des couches minces de sélénium obtenues par désintégration cathodique ont été trouvées sensibles aussi à la lumière. R. Girard.

Les courbes de sensibilité pour le sélénium; une nouvelle longueur d'onde du maximum de sensibilité et un nouveau principe. — Brown (F. C.) et Sieg (L. P.) [*Phys. Rev.*, **II** (1913) 450-487]. — Pfund a trouvé récemment un maximum de sensibilité du sélénium à la lumière, pour la λ 690$^{\mu\mu}$, maximum qui disparaît quand l'intensité d'éclairement devient très faible. Ce fait est un indice de la complexité de l'action de la lumière sur le sélénium. Les auteurs ont été conduits, par une analyse mathématique de la question, à penser que cette complexité peut être simplifiée en utilisant de très courtes périodes d'exposition à la lumière et même que les maxima peuvent disparaître également pour un éclairement intense. Dans la cellule de Giltay, un maximum très prononcé à 800$^{\mu\mu}$ disparaît pour de faibles intensités exactement comme le maximum 690 observé par Pfund; or, non seulement ce maximum disparaît pour des expositions de courte durée, mais même tout maximum disparaît et, fait remarquable, le changement de résistance de la cellule particulière étudiée devient alors indépendant de la longueur d'onde incidente, entre 460 et 790$^{\mu\mu}$ le changement de résistance ne dépend plus que de l'intensité. On aurait ainsi un moyen plus délicat que la thermopile ou le bolomètre pour les mesures d'énergie dans le spectre visible. L. Brüninghaus.

Séparation de raies voisines d'un spectre pour l'obtention d'une radiation monochromatique. — Wood (R. W.). [*Phil. Mag.*, 27 (1914) 524-531]. — Il est souvent utile en physique de séparer deux ou plusieurs raies voisines afin d'utiliser le rayonnement d'une seule de ces raies. Le principe de la méthode proposée par Wood est le suivant : si une radiation monochromatique polarisée rectilignement traverse une lame biréfringente taillée parallèlement à l'axe, la direction de l'axe faisant un angle de 45° avec celle du plan de polarisation, elle sortira polarisée parallèlement au plan primitif pour une certaine épaisseur de la lame et perpendiculairement à ce plan pour une autre épaisseur déterminée ; pour des épaisseurs intermédiaires la polarisation est elliptique ou circulaire. Avec une lame de quartz de 30 mm. d'épaisseur les raies D_1 et D_2 sortiront polarisées à angle droit ; l'une d'elles peut

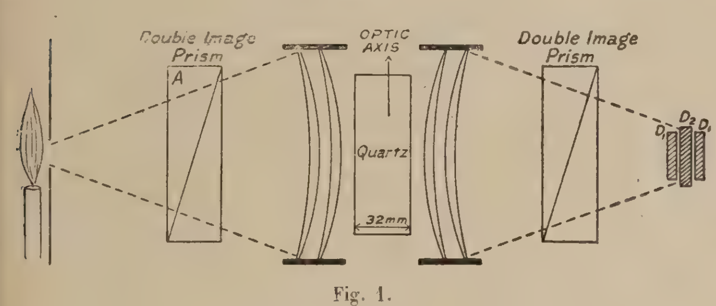


Fig. 1.

être ensuite éteinte par un nicol. Afin d'augmenter l'intensité lumineuse il est préférable d'utiliser comme analyseur et comme polariseur un large prisme biréfringent ; pour une orientation convenable de ces prismes les deux images formées des radiations D_2 peuvent être superposées.

Le dispositif utilisé est représenté schématiquement sur la figure 1. Le prisme biréfringent A est orienté de façon que les vibrations des deux rayons transmis fassent un angle de 45° avec la verticale ; le deuxième prisme est orienté de façon qu'en l'absence de la lame de quartz il donne deux images voisines de la source, séparées par un intervalle égal à la largeur de chaque image. Chaque image contient à la fois les radiations D_1 et D_2. Si l'on place ensuite la lame de quartz entre les deux moitiés du condenseur (condenseur Dunoyer, de 10 cm de diamètre et 12 cm de distance focale) toutes les radiations D_2, par exemple, quittent les images primitives et viennent former une 3e image entre les deux premières. C'est l'image utilisée. Pour former cette 3e image avec les radiations D_1 il suffit de faire tourner la lame autour d'un axe perpendiculaire à la figure afin d'augmenter le trajet suivi dans le quartz. Si l'on n'a pas besoin d'un large faisceau de rayons on peut remplacer la lame de quartz par un échelon de quartz (mis dans le commerce par la maison Hilger).

A. Boutaric.

Ionisation

La décharge électrique entre cylindres et par les pointes. — Townsend (J. S.) et Edmundo (P. J.) [*Phil. Mag.*, 27 (1914) 789-801]. — Ce mémoire n'est pas consacré à une étude complète des particularités de la décharge entre deux cylindres coaxiaux ou entre une pointe et un plan, mais à mettre nettement en évidence ce fait que si, en général, il faut un potentiel moindre pour produire la décharge quand le cylindre le plus mince (le fil) ou la pointe sont négatifs, il n'en n'est pas cependant toujours ainsi : cela dépend du produit ap du rayon du petit cylindre par la pression du gaz et si ce produit est suffisamment grand, l'inverse doit avoir lieu. La décharge se produit alors plus facilement quand la pointe ou le fil sont positifs.

Le montage ne présente aucune particularité remarquable ; c'est celui de l'expérience classique si souvent répétée, voire même dans les cours (il est assez curieux de constater qu'en fait les conditions en avaient été si peu variées). Deux cylindres formant l'électrode extérieure ont été employés : l'un de 14,9 cm. de diamètre et de 66 cm. de longueur, l'autre de 3,96 cm. de diamètre et de 44 cm. de longueur. Ils étaient fermés par des glaces mastiquées entre les centres desquels étaient tendus des fils. Leur diamètre a varié de 0,476 cm. à 0,006 cm. Ils étaient en laiton, comme les cylindres extérieurs, ou en cuivre rouge, et polis.

Un point important est l'élimination complète des poussières à l'intérieur des tubes ; l'air était desséché à l'anhydride phosphorique, puis filtré immédiatement avant son introduction dans l'appareil à travers une plaque de porcelaine poreuse. Pour obtenir des résultats cohérents, il faut que la lueur cathodique se forme non pas en quelques régions des électrodes mais d'une manière parfaitement uniforme.

Le courant était fourni par une machine Wimshurst par l'intermédiaire d'une fuite entre pointe et plateau, relié à des condensateurs. Il était mesuré au moyen d'un galvanomètre à cadre mobile.

Le potentiel nécessaire pour produire la décharge a été trouvé identique à celui qui suffirait à maintenir le plus faible courant décelable (2.10^{-9} amp.)

Pour guider les recherches, l'auteur montre que si le potentiel disruptif est déterminé par le mécanisme de l'ionisation par collision, le potentiel V disruptif entre deux cylindres de rayons a et A dans l'air à la pression p doit être également disruptif entre deux cylindres de rayons ka et k A si la pression est $\frac{p}{k}$. On en déduit que le produit aX, du rayon du petit cylindre par le champ électrique à la surface de ce cylindre doit être fonction du produit ap. C'est ce que l'expérience vérifie. De plus, on peut montrer que les résultats obtenus antérieurement vérifient également cette condition.

C'est parce que l'on a généralement pas opéré dans des conditions où le produit ap était suffisamment petit que l'on a toujours observé une facilité plus grande de la décharge quand le fil était négatif. Pour renverser cette condition, il faut que le produit ap soit supérieur à 20.

Il se produit quelque chose d'analogue dans la décharge entre pointe et plateau, quand la pointe est constituée par une petite hémisphère à l'extrémité d'un fil cylindrique perpendiculaire au plateau. Les fils essayés avaient 0,05 cm., 0,10 cm. et 0,15 cm. de diamètre. Pointes et plateaux étaient platinés. Ici encore, la décharge se produit plus facilement lorsque la pointe est positive, lorsque le produit ap est grand, c'est-à-dire pour une pression donnée, lorsque la pointe est suffisamment grosse.

L'auteur donne en terminant quelques indications d'après lesquelles le phénomène doit s'expliquer suivant les valeurs relatives des produits.

$$\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dX} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\beta}\frac{d\beta}{dX}$$

dans lesquels α et β représentent les nombres d'ions pro-

duits sur 1 cm. de parcours pour un ion négatif et par un ion positif, dans le champ X. L. Dunoyer.

Ionisation dans la charge non striée et dans l'arc. — Hild (C. D) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 276-288].

La quantité de lumière produite par la décharge non striée et par l'arc montre que le taux de recombinaison des ions dans ces décharges est proportionnel au courant. Cela est en discordance avec les conséquences des équations généralement admises qui conduisent à ce résultat que ce taux de recombinaison est proportionnel au carré de l'intensité du courant. Cela peut s'expliquer en admettant que presque tout le courant est porté par des électrons et non par des ions de grandeur moléculaire et que la plupart des électrons se combinent avec des molécules et avec des ions positifs.

Le fait que la force électrique dans cette sorte de décharge est une fonction linéaire de la pression du gaz est expliqué en supposant que l'ionisation est causée par la collision d'électrons se rencontrant rapidement avec les molécules et que seulement des collisions entre les électrons et les molécules donnent lieu à l'ionisation ou à la recombinaison.

Le fait que la force électrique décroît légèrement quand le courant croît est expliqué par l'hypothèse que la différence de potentiel nécessaire à un électron pour ioniser est plus petite avec de forts courants qu'avec de faibles courants.

R. Girard.

L'effet d'une charge en volume et de gaz résiduels sur les courants thermioniques dans un vide élevé. — Langmuir (I.). [*Phys. Rev.*, **II** (1913) 450-487]. — On a mis en doute ces derniers temps l'existence propre des courants thermioniques que l'on a tendance à attribuer à des effets secondaires dus aux impuretés des corps chauds (carbone, platine, etc.). Et notamment dans une lampe à incandescence à filament de tunsgtène dans lequel aucun effet secondaire n'est à prévoir, lorsqu'on porte la température du filament de 2500° environ à 3000°, au moyen d'un survoltage convenable (250 volts au lieu de 110), l'intensité du courant varie seulement de 0,3 à 0,45 ampère, tandis que la formule de Richardson prévoit dans ces conditions un courant thermionique de plusieurs ampères entre les extrémités du filament. L'auteur décrit ici quelques expériences sur l'effet Edison dans les lampes au tungstène qui expliquent ce désaccord apparent entre la théorie et l'expérience.

On a construit quelques lampes contenant deux simples filaments de tungstène disposés de façon à pouvoir être chacun séparément branchés sur le courant; un vide soigné y était fait ensuite. Des expériences étaient alors entreprises pour mesurer les courants thermioniques qui circulaient entre les deux filaments; l'un étant porté à des températures variées, tandis que l'autre était porté à un potentiel positif constant de 125 volts. Un milliampèremètre était relié en série avec le filament chaud.

Pour une température de 2000° K un courant d'environ 0,0001 ampère passait entre les deux filaments. En élevant la température, le courant croissait très rapidement, jusqu'à 0,0006 ampère pour 2200° K. Pour de nouveaux accroissements de température, le courant thermionique restait constant, même en portant le filament au voisinage de son point de fusion (3540° K). En portant le voltage de l'anode à 250 volts, le courant maximum atteignait 0,0015 ampère à 2400°. Au-dessous de 2200°, le courant était pratiquement le même avec 125 qu'avec 250 volts. La figure 1 donne des résultats d'expériences analogues mais plus précises, faites sous une pression certainement inférieure à 10^{-6} mm. Les températures du filament étaient déterminées au moyen de la formule

$$T = \frac{11,230}{7,029 - \log_{10} H}$$

où H est l'éclat intrinsèque du filament en bougies internationales, par centimètre carré d'aire projetée. Les petits cercles de la figure 1 désignent les points déterminés expérimentalement. On a utilisé deux voltages différents :

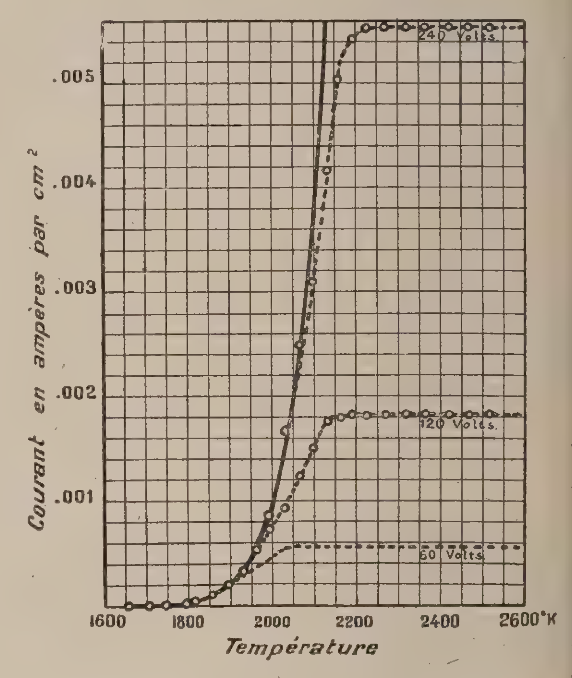


Fig. 1.

240 et 120 volts, par rapport à l'extrémité négative du filament qui servait de cathode chaude. Le voltage aux bornes du filament était compris entre 7 et 15 volts, de sorte que la différence de potentiel moyenne entre l'anode et la cathode était légèrement inférieure à 240 et 120 volts respectivement. La courbe correspondant à 60 volts résulte d'autres expériences. On voit sur ces courbes qu'à basse température le courant est le même pour les trois voltages, mais que l'accroissement de température entraîne un accroissement du courant pour les voltages plus élevés; enfin chaque courbe admet un palier à partir d'environ 2200°. On a pu se rendre compte graphiquement que ces résultats obéissent à la loi de Richardson, avec pour les constantes les valeurs :

$a = 27 \times 10^6$ (ampères par centimètre carré),
$b = 55,600$ (degrés).

On voit, en effet, que la ligne en trait plein de la figure 1, construite en admettant l'exactitude de la loi de Richardson avec les valeurs de a et de b qui viennent d'être indiquées, coïncide sur une bonne partie de son trajet avec la courbe expérimentale. A basse température, l'accord est presque parfait. En somme, on peut dire que la courbe expérimentale peut être divisée en trois parties :

1° L'une qui suit exactement la loi de Richardson;

2° Une autre formée d'une droite horizontale, pour laquelle par conséquent le courant se montre indépendant de la température du filament;

3° Un courbe de transmission entre les deux parties précédentes.

Un intérêt particulier s'attache évidemment à la partie horizontale de la courbe. Le courant, étant indépendant de la température du filament, l'est probablement aussi de la nature de la cathode. Il paraissait possible, cependant, qu'il dépende de la nature de l'anode. Plusieurs expériences ont été entreprises pour déterminer les facteurs dont dépend la valeur de cette nouvelle sorte de courant de saturation à la température. Il fut trouvé qu'il dépend beaucoup des quatre facteurs suivants : voltage de l'anode ; présence d'un champ magnétique ; surface de l'anode ; distance de l'anode à la cathode.

Il est particulièrement digne de remarquer qu'aucun de ces facteurs n'a d'influence sur le courant thermionique correspondant à la première partie de la courbe, qui suit par conséquent la loi de Richardson : les constantes a et b y sont donc indépendants des facteurs ci-dessus énumérés.

Après avoir fait diverses hypothèses, l'auteur s'est finalement arrêté à cette idée que cette saturation à la température pouvait être due à une charge en volume produite par les électrons entre l'anode et la cathode.

La théorie de la conduction électronique dans un espace exempt de toute charge positive ou de molécules gazeuses paraît avoir été étrangement négligée. Il a apparemment toujours été considéré comme convenu que des ions positifs sont présents, ou au moins une quantité suffisante de gaz, de sorte que le mouvement des électrons suive les lois de diffusion. J. J. Thomson a donné les différentes équations qui s'appliquent au calcul de la conduction des électrons à travers un espace, et il suggère qu'une méthode pour la détermination de $\frac{e}{m}$ pouvait être mise en œuvre d'après cette vue. Mais il n'a pas poussé les calculs assez loin pour permettre de les appliquer aux courants thermioniques ordinaires.

L'auteur reprend cette question, et parvient par le calcul aux conclusions suivantes : la répulsion mutuelle des électrons (charge en volume) dans un espace dépourvu d'ions positifs limite le courant qui passe d'une cathode chaude à une anode froide. Pour des électrodes planes et parallèles illimitées, séparées par une distance x, et à une différence de potentiels V, le courant maximum (par unité d'aire) qui peut passer en l'absence de tout ion positif a pour valeur.

$$i = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{V^{3/2}}{x^2}.$$

Pour un fil incandescent infiniment long, placé dans l'axe d'une anode cylindrique, de rayon r, le courant maximum par unité de longueur est :

$$i = \frac{2\sqrt{2}}{9}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{V^{3/2}}{r\beta^2},$$

où β varie de 0 à 1, selon le diamètre du fil.

On retrouve donc bien pour les courants l'existence d'une valeur maxima, qui ne peut être dépassée, quelle que soit la température, en l'absence de tout gaz résiduel.

Effet de gaz résiduels sur les constantes de l'équation de Richardson. — En présence de gaz à une pression supérieure à $0{,}001^{mm}$ et à des voltages supérieurs à 40 volts, il se produit d'ordinaire assez d'ions positifs pour réduire grandement la charge en volume, et il passe alors plus de courant qu'il n'est indiqué par les précédentes équations.

Contrairement à l'opinion courante, l'effet général des gaz à très basse pression est de *réduire* notablement l'émission d'électrons par un métal incandescent. Voici par exemple quelques nombres tout à fait caractéristiques à cet égard, relatifs à l'oxygène :

Pression (en mm.)	Courant thermionique (Temp. 2190° K. 250 volts.)
0,005	0,00013
0,0005	0,00050
0,00016	0,00090
0,00014	0,00164
0,00010	0,00250
0,00007	0,00270

Cet effet est d'ailleurs particulièrement marqué à basses températures. Dans la plupart des cas, il tend à disparaître à très haute température.

La constante b de l'équation de Richardson $i = a\sqrt{T}\,e^{-\frac{b}{T}}$ croît toujours, dans le cas du tungstène, par l'introduction d'oxygène, d'azote, de vapeur d'eau, d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique. L'argon est cependant sans effet.

Lorsqu'on accroît de plus en plus la perfection du vide, l'équation de Richardson est suivie de plus en plus exactement. Les constantes sont alors approximativement, pour le tungtène,

$$a = 34.10^6 \text{ ampères par centimètre carré}$$
$$b = 55{,}500.$$

Voici la théorie proposée pour expliquer ces faits : la modification du courant de saturation produite par les gaz est due à la formation de composés instables sur la surface du fil. Dans les cas observés, la présence de composés décroît l'émission d'électrons. L'épaisseur de la couche du composé formé dépend de ses lois de formation et de destruction. Le composé peut se former par réaction chimique directe (oxygène) ou par réaction avec des ions positifs qui frappent la surface (cas de l'azote). Les composés peuvent être enlevés de la surface par décomposition, évaporation ou pulvérisation cathodique (c'est-à-dire chassés par le bombardement d'ions positifs).

Conclusion. — En prenant les précautions reconnues indispensables au cours de ce travail, l'émission d'électrons par un métal incandescent dans un vide très élevé (pressions inférieures à 10^{-6} mm.) est une importante propriété spécifique de la substance du métal et ne peut être attribuée à des causes secondaires. L. Brüninghaus.

Action des charges en volume sur les courants thermioniques dans le vide avancé. — Scholtkz (W.). — [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 526-528]. — L'auteur a établi indépendamment de M. Langmuir les équations du courant d'ionisation en tenant compte des charges en volume. Ses résultats expérimentaux sont obtenus dans des conditions de voltage très différentes de celles de Langmuir et viennent compléter par suite ceux du savant américain. L. Bloch.

Énergie nécessaire pour ioniser une molécule par collision. — Townsend (J. S.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 269-271]. — D'une étude théorique de la question l'auteur déduit que l'énergie nécessaire pour produire l'ionisation par collision dans l'air est à peu près $\frac{25e}{300}$, e étant la charge d'un ion. R. Girard.

Sur l'ionisation et la T. S. F. — Barton (E. H.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 581-582]. — Cette courte note est destinée à préciser le rapport entre la théorie de Eules et

les expériences de Barton et Kilby[1]. Dans ces expériences on a cherché seulement à voir si la conductibilité était appréciable dans l'air aux pressions et températures ordinaires sous l'influence d'oscillations électriques de haute fréquence. Cela est fait en se rendant bien compte que les conditions expérimentales diffèrent de celles qui sont réalisées dans les hautes régions de l'atmosphère auxquelles s'applique la théorie. Les auteurs pensent néanmoins que ces expériences appuient la théorie. R. GIRARD.

L'électrisation des surfaces de séparation gaz-liquide. — Taggart (H.-A.) [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 297.314]. — Les expériences ont été faites pour étudier l'électrisation des surfaces de séparation des gaz et des liquides et l'influence sur cette électrisation du liquide, des gaz, des sels dissous, etc. On étudie pour cela la vitesse des bulles gazeuses dans un liquide contenu dans un tube cylindrique tournant à grande vitesse autour de son axe et entre les extrémités duquel on peut établir une différence de potentiel.

La vitesse ne dépend pas de la taille de la bulle, elle est proportionnelle au champ électrique, sa valeur dans l'eau distillée (conductibilité 5×10^{-6}) semble être

$$4 \times 10^{-4} \text{ cm/sec/volt/cm.}$$

Elle ne semble pas dépendre du gaz. L'influence de faibles quantités d'électrolytes est très notable. Ceux-ci changent la charge de la bulle et ce changement dépend de la charge des ions dans la solution. Une surface air-eau, en l'absence d'ions polyvalents, est électriquement neutre dans une solution légèrement acide.

Une sphère gazeuse dans une solution peut changer le signe de sa charge en diminuant de volume par l'absorption par le liquide. R. GIRARD.

Atomistique

La structure de l'atome. — Rutherford (E.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 488-498]. — Dans ce Mémoire, Rutherford précise certains points de la théorie qu'il a donnée pour expliquer la structure de l'atome[2] et expose les recherches les plus récentes qui ont été faites en vue de vérifier cette théorie.

1. Rutherford suppose que l'atome est formé d'un noyau positif de *petites dimensions* dans lequel toute la masse de l'atome est pratiquement concentrée; tout autour sont répartis des électrons en nombre suffisant pour rendre l'atome électriquement neutre et qui s'étendent jusqu'à des distances du noyau de l'ordre de grandeur des valeurs admises pour le rayon de l'atome. Cette théorie a été édifiée pour expliquer le fait suivant dont il était difficile de rendre compte en admettant la structure de l'atome proposée par J.-J. Thomson : une portion des rayons α qui frappent une lame métallique subit une déviation de plus de 90°. Des données de Geiger sur la dispersion des particules α Rutherford avait déduit que la valeur de la charge du noyau était égale à environ la moitié du poids atomique multipliée par la charge de l'électron; les expériences de Geiger et Marsden ont vérifié que les lois de dispersion des particules α sont en bon accord avec la théorie. Les grandes dispersions des particules α, suppose Rutherford, sont produites par leur passage près du noyau où le champ est très intense et ne sont pas modifiées par l'atmosphère d'électrons qui entoure le noyau; cette hypothèse semble légitime si l'on se souvient que la masse et l'énergie d'une particule α sont très grandes vis-à-vis de celles d'un électron même animé d'une vitesse comparable à celle de la lumière. Le fait que les grandes déviations ne sont pas affectées par les électrons qui entourent le noyau tient à ce que les particules α possèdent une énergie cinétique très grande; il ne s'observerait pas pour des particules ayant une énergie cinétique trop faible, par exemple pour des particules cathodiques; dans ce cas il est probable que les électrons joueraient un rôle important dans la dispersion.

2. Les particules β *animées de grandes vitesses* peuvent subir des déviations très grandes par leur passage près du noyau, ce qui peut être expliqué dans la théorie de Rutherford. Cependant les effets que peuvent produire les particules α et les particules β sont nettement différents : 1° la force entre le noyau et une particule β étant attractive, la vitesse de la particule β s'accroît rapidement quand la distance au noyau devient très faible, d'où une émission d'énergie rayonnante ; de plus, ainsi que l'a montré Darwin, dans certain cas, la particule β pourra être captée par le noyau et se mouvoir suivant un orbite déterminé autour du noyau ; 2° de plus on peut remarquer que les particules β les plus rapides, qui sont émises par le radium C, ont une énergie d'environ seulement $\frac{1}{5}$ de l'énergie des particules β correspondantes, tandis que l'énergie moyenne des particules β est environ le 1/6 de celle d'une particule α ; on peut donc prévoir qu'une grande dispersion d'une particule β par le noyau pourra se produire en des points où une particule α ne subirait qu'une faible déviation ; aussi est-il important de déterminer les lois des grandes dispersions des particules β de différentes vitesses traversant la matière; des expériences sur ce point sont en cours.

3. Un intérêt spécial s'attache aux effets produits par les particules α en traversant des gaz légers comme H et He : Rutherford et Nuttall ont montré que la dispersion des particules α dans H et dans He fait supposer que le noyau de l'atome d'hydrogène possède une charge positive tandis que la particule α ou l'atome d'hélium en ont deux. Sous l'action des particules α, la théorie établie par Darwin montre qu'un petit nombre d'atomes d'hydrogène pourront acquérir des vitesses qui sont environ 1,6 fois celle de la particule α; en tenant compte de ce que l'atome d'hydrogène porte une charge positive tandis que la particule α en porte deux, on peut calculer que quelques atomes d'hydrogène pourront avoir dans l'hydrogène un parcours quatre fois plus grand que celui des particules α qui les ont mis en mouvement. Des expériences inédites ont été entreprises par Marsden en vue de déceler la présence de ces atomes : un mince tube à rayons α contenant environ 100 millicuries d'émanation est placé dans un tube d'hydrogène; les scintillations dues aux particules α disparaissent dans l'air après un parcours de 5 cm ; quand l'air est remplacé par l'hydrogène, la plus grande partie des scintillations disparaissent à 20 cm. de la source ce qui correspond au parcours des particules α dans l'hydrogène; un petit nombre de scintillations, d'intensité inférieure à celle des particules α, persistent jusqu'à 90 cm; il ne fait aucun doute, pense Rutherford, que les scintillations observées au-delà de 20 cm sont dues aux atomes d'hydrogène chargés qui sont mis en mouvement rapide par le choc avec une particule α.

4. Rutherford dans son premier mémoire avait montré que le noyau doit avoir des dimensions extrêmement réduites et calculé que pour l'or le rayon ne doit pas dépasser $3{,}10^{-12}$ cm. Pour expliquer la vitesse donnée aux atomes d'hydrogène par le choc de particules α, Darwin a

1. *Phil. Mag.*, **21** (1911) 669; *Le Radium*, **8** (1911) 425.
2. BARTON et KILBY, *Phil. Mag.*, (1913) 567-578.

montré qu'il fallait supposer que les centres des noyaux de l'hydrogène et de l'hélium peuvent s'approcher jusqu'à une distance de $1,7.10^{-13}$; si l'on admet que les noyaux soient sphériques il est clair que la somme des rayons des noyaux pour H et Hé ne doit pas dépasser $1,7.10^{-13}$, valeur extrêmement faible, inférieure à celle ordinairement admise pour le diamètre de l'électron ($2,10^{-13}$). Comme on n'a jamais observé de corpuscules positifs de masse inférieure à celle de l'atome d'hydrogène on peut admettre que le noyau de l'hydrogène est l'*électron positif* et que sa masse est d'origine entièrement électromagnétique. Le noyau des différents atomes contient un certain nombre de ces charges positives : reste à savoir s'il contient aussi des électrons négatifs; la question a été discutée par Bohr, qui conclut des phénomènes radioactifs que les particules β à très grande vitesse ont leur origine dans le noyau central.

5. La charge positive du noyau est approximativement égale à $\frac{1}{2}Ae$ où A est le poids atomique et e l'unité d'électricité, ce qui revient à dire que le nombre des électrons négatifs qui entourent le noyau est environ la moitié du poids atomique. Il est naturel de supposer que les propriétés physiques et chimiques des éléments sont, pour la plupart, entièrement déterminées par la charge du noyau puisque cette dernière détermine le nombre et la distribution des électrons extérieurs. Comme l'a fait remarquer Bohr, les propriétés qui tiennent à la gravitation ou à la radioactivité et qui ne sont pas influencées par les agents physiques et chimiques doivent être attribuées en grande partie au noyau, tandis que les propriétés physiques et chimiques ordinaires sont déterminées par le nombre et la distribution des électrons extérieurs au noyau. Dans cette hypothèse la charge du noyau est une constante fondamentale de l'atome tandis que la masse atomique peut être une fonction compliquée de l'arrangement des unités dont est formé le noyau.

A. Boutaric.

Sur la structure de l'atome. — Peddie (W.) [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 257-268]. — Après avoir rappelé l'état actuel de la question, l'auteur discute spécialement la théorie de Sir J.-J. Thomson, qui suppose un atome dans lequel les forces attractives ne se font sentir que dans des tubes disposés radialement. Il discute ensuite la théorie d'un atome dans lequel des régions de force attractive alternent avec des régions de forces répulsives. Le travail total effectué par les forces répulsives sur un électron expulsé doit alors dépasser celui des forces attractives de la quantité correspondant à la vitesse d'expulsion. La loi de variation radiale des forces doit être telle qu'elle permette de retrouver les séries spectrales observées.

Cette structure atomique est complétée par la révolution de l'électron dans l'intérieur de l'atome. L'étude du champ magnétique dû à la rotation de l'électricité dans cet atome, amène l'auteur à trouver une base physique pour le magnéton.

R. Girard.

La théorie des volumes moléculaires. I. — **Gervaise Le Bas** [*Phil. Mag.*, **158** (1914) 345-356]. — Dans cette première partie on montre, par de nombreux exemples, l'existence de relations additives dans les volumes moléculaires dues à la subdivision des molécules en atomes.

L'auteur indique d'abord une relation périodique entre les volumes atomiques. Ce volume atomique est une fonction du poids atomique et de la valence fondamentale. Un facteur additif s'introduit dans les volumes moléculaires et les exemples cités montrent les services que ces considérations peuvent rendre dans l'étude de la structure des composés.

Un examen attentif montre ensuite que le volume moléculaire est très peu affecté par la manière particulière suivant laquelle les valences sont satisfaites ou par les changements de valences.

Le volume atomique de l'oxygène a les valences 7,11,0, et 8,3; le soufre a le volume 22,1 et 25,6; l'azote a les valeurs 8,6 et 11,0 (dans les amines) et aussi 15,6 dans d'autres composés.

R. Girard.

Les forces entre atomes et l'affinité chimique. — Thomson (J. J.) [*Phil. Mag.*, **27** (1914) 757-789]. — Ce long et curieux mémoire est consacré à des considérations non pas sur la nature des forces interatomiques — il est admis que ce sont des forces électriques — mais sur la distinction qu'il y a lieu de faire au point de vue de leur action sur d'autres atomes entre les atomes chargés et ceux qui, devant être assimilés à des doublets électriques, sont par conséquent neutres. Cette classification ne doit pas être faite, d'ailleurs, du point de vue atomique, mais du point de vue moléculaire, c'est-à-dire qu'un atome chargé dans une combinaison pourra être neutre, en tant que doublet, dans une autre. Ce seront les combinaisons qui devront êtres rangées en deux grandes classes jouissant de propriétés générales très différentes suivant que dans leurs molécules les atomes seront chargés ou fonctionneront comme doublets neutres.

On sait quelle est, pour sir J. J. Thomson, le fondement expérimental de sa conception des doublets. C'est sous cette forme qu'il faut envisager l'équivalent électrique de la plupart des atomes. Si par exemple on produit des rayons canaux ou positifs dans de l'oxyde de carbone, en utilisant la technique de sir J. J. Thomson, les taches produites sur la plaque photographique qui reçoit les rayons doivent correspondre à des déviations électrostatiques proportionnelles à $28/12 = 2,3$ pour les atomes de carbone et à $28/16 = 1,7$ pour l'oxygène. C'est bien ce que l'on trouve. Mais si, dans la molécule d'oxyde carbonique, l'atome de carbone était chargé négativement et l'atome d'oxygène positivement, les taches photographiques seraient au nombre de deux seulement, l'une sur la branche négative de la parabole où ces taches doivent, comme l'on sait, être localisées, l'autre sur la branche positive. Or il y a en réalité 4 taches, deux pour le carbone et deux pour l'oxygène, sur les deux branches de la parabole. La charge propre des atomes de carbone et d'oxygène dans cette molécule ne paraît donc pas plus positive que négative, et il est naturel d'en conclure que ces atomes sont neutres.

Il y a donc des composés dans lesquels la tendance de l'atome électronégatif à acquérir un corpuscule n'est pas suffisamment accentuée pour qu'un corpuscule soit effectivement arraché à l'atome électropositif.

Mais les rayons positifs montrent aussi que dans certains cas un transport d'électricité d'un atome sur un autre peut avoir lieu à l'intérieur de la molécule. Car dans ces rayons nous trouvons, avec des molécules et des atomes chargés positivement, des atomes négativement chargés d'hydrogène, d'oxygène, de carbone, de chlore. Il faut bien que ces atomes négatifs aient été chargés positivement à un certain moment, sans quoi ils n'auraient pas été lancés vers la cathode perforée avec une grande vitesse. Une fois acquise cette vitesse, il a bien fallu que certains d'entre eux fussent capables d'attirer un corpuscule et de devenir électriquement neutres, puis ensuite, malgré leur grande vitesse de translation, d'attirer et de retenir un corpuscule arraché à l'une des molécules qu'ils traversent. Ce que ces atomes positivement chargés tout d'abord peuvent faire malgré des circonstances défavorables, il est bien naturel d'admettre qu'ils peuvent le faire au sein d'une molécule contenant

certains autres atomes qui se laissent prendre un corpuscule. A ce processus intra-moléculaire sir J. J. Thomson donne le nom d'ionisation intra-moléculaire et celui de molécules ioniques à celles où ce mode d'ionisation est entré en jeu ; de telles molécules sont donc formées d'atomes chargés. Il est clair que l'on pourra encore, dans ces atomes, envisager l'existence d'un doublet, de moment électrostatique déterminé, à la condition de superposer à son action celle d'une charge polaire.

Pour distinguer quelles sont les molécules ioniques, l'auteur s'adresse d'abord à la constante diélectrique. Il montre que la constante diélectrique des composés gazeux dont les molécules sont formées d'atomes neutres ne doit pas présenter d'écart par rapport à la loi de Maxwell; elle doit être égale au carré de l'indice de réfraction. Au contraire les composés gazeux dont les molécules sont formées d'atomes chargés doivent posséder une constante diélectrique plus grande que la formule de Maxwell ne l'indiquerait. C'est qu'en effet si les molécules d'un gaz contiennent un doublet électrique de moment M, chaque unité de volume de ce gaz, placé dans un champ électrique uniforme X, possède un moment de polarisation P qui apporte à la constante diélectrique une contribution égale à $\frac{4\pi P}{X}$. Mais d'autre part on peut calculer ce moment P en fonction du moment moléculaire M, en suivant une marche analogue à celle qui a permis à Langevin de calculer la variation avec la température de la susceptibilité magnétique des substances ferro-magnétiques. On trouve ainsi que le pouvoir inducteur spécifique total d'un gaz dont les molécules sont de la catégorie ionique a pour expression

$$K = a + \frac{0{,}88.\ M^2.\ 10^{36}}{T}$$

a étant une constante, probablement égale au carré de l'indice de réfraction, M le moment électrique moléculaire et T la température absolue. La détermination de K à deux températures permettra de calculer M. Malheureusement il n'y a encore que fort peu de mesures de la constante diélectrique des gaz à des températures variées. Elles existent pour le gaz ammoniac, pour lequel on trouve

$$M = 1{,}5.\ 10^{-18}$$

Pour la vapeur d'eau, des déterminations distantes de 8°,6 seulement conduiraient à la valeur $M = 5.\ 10^{-18}$. Mais on peut aussi admettre que, pour l'eau liquide, l'excès K-1 est entièrement dû aux doublets moléculaires; cela conduit à la valeur

$$M = 2{,}1\ .\ 10^{-18}.$$

Si l'on prend comme criterium de l'ionisation intra-moléculaire le fait que la formule de Maxwell $K = n^2$ n'est pas vérifiée, on peut dresser le tableau suivant dans lequel la première colonne comprend les composés à l'état gazeux où l'ionisation moléculaire est absente, et la deuxième ceux où elle doit être considérée comme existante :

I		II	
H^2	CO^2	H^2O	CH^3Cl
O^2	CS^2	NH^3	$CH\ Cl^3$ (faible)
N^2	CCl^4	SO^2	
He	C^6H^6	HCl	
Cl^2	CH^4	CH^3OH	
CO	N^2O	C^2H^5OH	

Connaissant la valeur du moment électrique moléculaire M, on peut calculer aisément le travail qui est nécessaire pour séparer deux molécules ioniques, deux molécules d'ammoniac par exemple; ce travail est égal à $\frac{2M^2}{r^3}$. On trouve ainsi que pour l'ammoniac il est égal à $4{,}5.10^{-12}$ ergs, en supposant que la distance initiale des centres des doublets soit 18^{-8} cm, tandis que le travail nécessaire pour dissocier une molécule d'iode, d'après les expériences sur la dissociation de la vapeur d'iode est égal à $2{,}3.10^{-12}$ erg.

Il peut paraître assez singulier que le premier travail soit plus grand que le second. Une ingénieuse remarque explique le paradoxe : pour que l'attraction maxima se développe entre deux molécules d'ammoniac, équivalentes à des doublets, il faut que ces molécules s'orientent de manière à amener les axes des doublets sur une même ligne droite avec le même sens; ceci exige la rotation de deux molécules massives et n'a généralement pas le temps de s'effectuer pendant que l'agitation thermique les laisse au contact. Pour produire l'attraction maxima entre deux atomes d'iode, au contraire, il suffit que les corpuscules intérieurs à ces atomes se déplacent pour venir occuper certaines positions; or le mouvement de ces corpuscules, de très faible masse, est beaucoup plus prompt et peut s'effectuer pendant la durée du choc de ces deux atomes.

Extrayons encore de cette première partie du mémoire une remarque intéressante sur la cause qui peut différencier l'oxydrile OH dans un acide et dans une base. Elle fait intervenir un cas particulier qui peut se trouver souvent réalisé : celui où dans la molécule certains atomes sont neutres (à la manière des doublets) et les autres chargés. Il se peut par exemple que dans une molécule d'acide ou de base, seuls les atomes du groupement OH portent des charges. Mais ce groupement peut exister sous deux états, car dans l'eau il n'y a aucune raison de supposer qu'un seul des atomes d'hydrogène porte une charge positive, l'atome d'oxygène portant une seule charge négative ; on peut aussi bien admettre que chacun des atomes d'hydrogène porte une charge positive, l'atome d'oxygène étant alors doublement chargé; la molécule d'eau contiendrait alors deux doublets. Dans le premier cas, où l'oxhydrile peut être représenté par le symbole $\overset{-}{O} — \overset{+}{H}$, le composé où il entrera sera acide car, en présence des ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{=}{O} — \overset{+}{H}$ provenant de la dissociation électrolytique de l'eau, les ions $\overset{+}{H}$ de l'acide se combineront avec les ions $\overset{=}{O} — \overset{+}{H}$ de l'eau, en y laissant un excès d'ions $\overset{+}{H}$. Dans le second cas au contraire, le composé, représentable par le symbole $\overset{+=}{RO} — \overset{+}{H}$, se comportera comme une base en présence de l'eau.

L'auteur résume ses considérations sur l'ionisation intra-moléculaire par les conditions nécessaires à son existence. Ce sont les suivantes :

1° Il doit y avoir une différence très marquée dans les propriétés électrochimiques des atomes A et B entre lesquels elle a lieu, afin de fournir l'énergie nécessaire au transport d'un corpuscule de l'un à l'autre. Si la différence n'est pas suffisamment accentuée pour que l'ionisation moléculaire se produise spontanément, elle peut cependant résulter de l'adjuvant d'autres molécules ou groupements; mais alors

2° il doit exister un champ électrique intense autour de la molécule AB pour attirer ces molécules auxiliaires M_1 et M_2, qui d'ailleurs peuvent agir pour produire l'ionisation intra-moléculaire sans s'attacher définitivement à la molécule AB.

3° Pour que l'action attractive de AB soit grande, il faut que les doublets représentatifs des molécules M_1 et M_2 soient grands.

Bref, l'ionisation intra-moléculaire ne peut se produire que dans des molécules d'un type spécial ou sous l'action de molécules jouissant elles-mêmes de propriétés particulières.

Il nous est impossible, dans le cadre d'une analyse, de résumer toutes les conséquences que tire sir J. J. Thomson des conceptions précédentes sur lesquelles nous avons cru bon d'insister. Signalons seulement que ces conséquences sont relatives aux effets chimiques produits par les champs électriques que fait apparaître l'ionisation intra-moléculaire, au nombre de molécules actives qu'une autre molécule, de nature différente, peut tenir en combinaison, et sur les conditions nécessaires d'existence d'un composé chimique. Nous dirons seulement quelques mots de la manière dont l'auteur envisage la notion de valence. Le cas particulier de l'eau, signalé plus haut, en fournit un exemple. Les liens qui unissent entre eux les atomes d'une molécule sont représentés par les tubes de force qui vont d'un corpuscule, dans l'un atome, au centre positif de l'un des autres. Mais il ne s'ensuit pas nécessairement de l'existence de ce tube de force, qu'il y en ait un autre allant d'un corpuscule du second atome au centre positif du premier. La liaison peut être, en quelque manière, uni-latérale.

Cette conception conduit à ce résultat que non seulement tout composé possible dans la théorie ancienne de la valence est aussi possible dans la nouvelle, mais encore que cette dernière indique comme possibles des composés ignorés de l'ancienne, comme H^3, par exemple, qui pourrait être représenté par le schema de la figure, chaque trait correspondant à un tube de force qui irait d'un corpuscule d'un atome au centre positif d'un autre d'où un autre tube de force partirait d'un corpuscule pour aller au centre positif du troisième.

H
O
HO ——— OH

La distinction n'existe toutefois, entre les deux théories, que pour les molécules formées d'atomes non chargés. Elles se confondent pour les molécules formées d'atomes chargés. En un mot, pour des atomes non chargés on peut considérer l'hydrogène comme divalent, l'oxygène comme tétravalent, l'azote comme hexavalent, etc., tandis que si les mêmes atomes sont chargés, leurs valences, réduites de moitié, redeviennent les valences ordinaires.

Toutefois cette théorie de la valence conduit à se demander pourquoi le composé $O = C = C = O$ n'existe pas aussi bien que CO, tandis que C^2H^4 existe et non CH^2, sauf dans les tubes à vide. Sir J.-J. Thomson pense qu'il faut en chercher la raison dans des questions de mobilité moléculaires qui interviennent pour l'orientation convenable des doublets, comme cela a déjà été signalé lorsque nous avons comparé l'ammoniac et la vapeur d'iode.

L. Dunoyer.

Étude du mouvement Brownien. I. Sur le mouvement Brownien des spores et des bactéries. — Shaxby (J. H.) et **Emrys-Roberts (E.)** [*Proc. Roy. Soc.*, **89** (1914) 544-554]. — Les spores de certaines bactéries cessent après quelques instants tout mouvement Brownien et deviennent, pour la plupart, entièrement immobiles, tandis que de petites particules d'autres substances continuent leur mouvement. Les spores immobiles paraissent prises dans une véritable membrane à la surface de la goutte liquide. Le phénomène reste encore inexpliqué.

Phénomènes cosmiques

Nouvelle méthode pour mesurer la composante horizontale du champ magnétique terrestre. — Schuster (A.) [*Terr. Magn. Atm. Electr.*, **19** (1914) 19-22]. — Soit CT, (fig. 1) l'axe horizontal d'une bobine étalon, dont l'enroulement moyen est projeté en AB, si le courant est i et K la constante de la bobine, la force magnétique en C sera Ki. Pour une valeur convenable de i, il est possible de contre-balancer une autre force magnétique, agissant dans la direction de l'axe de la bobine en C; un

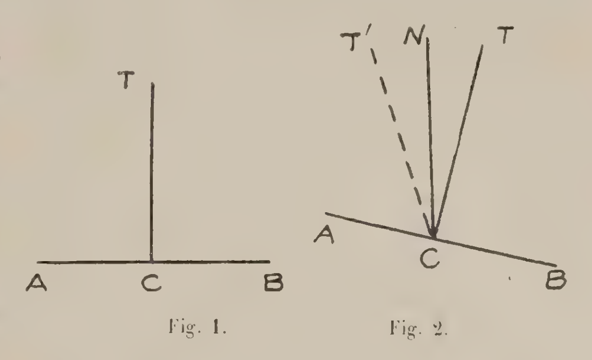


Fig. 1. Fig. 2.

aimant très mobile placé en ce point se dirigera suivant AB. Si CT est incliné sur le méridien magnétique, on peut obtenir les composantes du champ terrestre dans une direction quelconque.

Supposons que CT fasse un angle α avec la direction du Nord (fig. 2); si dans cette position le courant dans la bobine augmente constamment, l'axe magnétique de l'aimant suspendu tournera en sens inverse des aiguilles d'une montre, et quand il sera parrallèle à AB, on aura $H \cos \alpha = Ki$; cette relation est vraie pour des valeurs petites ou grandes de α. Pour déterminer α, on prend une position CT de l'axe de la bobine voisine de la vraie, et on mesure la déviation produite par un certain courant, puis tout en le maintenant constant, on tourne la bobine jusqu'à ce que la déviation soit égale mais en sens opposé à la première : soit CT' la nouvelle direction de l'axe, α est la moitié de l'angle T'CT.

Le magnétomètre une fois en place, une détermination de H s'effectue ainsi :

1° Déterminer la position de la bobine quand son axe coïncide avec l'axe magnétique de l'équipage magnétique;

2° Tourner la bobine d'environ 2°, l'angle devant être mesuré à une minute d'arc;

3° Faire passer le courant et mesurer son intensité quand l'axe de l'équipage magnétique est à l'angle droit de celui de la bobine.

Le tout peut être exécuté en cinq minutes

E. Salles.

Le champ magnétique général du soleil d'après les mesures de G.-E. Hale. — Wilsar (H.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 416]. — L'importante découverte faite par Hale du champ magnétique des taches solaires vient d'être complétée par le même savant d'une façon tout à fait remarquable. Il a recherché s'il n'existe pas sur le soleil un champ magnétique général, dû à la rotation de l'astre, et semblable au champ magnétique terrestre, c'est-

à-dire avec des pôles voisins des pôles de la rotation. C'est encore en se fondant sur la modification d'aspect des raies spectrales par l'effet du champ magnétique (phénomène de Zeeman) que M. Hale a pu mener à bien cette recherche. Il a observé les raies 5812, 5828 et 5930 du fer à différentes latitudes héliocentriques et recherché au moyen d'un analyseur elliptique s'il y avait dédoublement des raies. La sensibilité avait été rendue aussi grande que possible, et les nombreuses causes d'erreur, particulièrement les erreurs personnelles, réduites au minimum. Malgré l'extrême difficulté des observations qui portent sur des quantités à la limite de la puissance des instruments employés, il ne paraît pas douteux que l'ensemble des résultats soit positif, et qu'on doive admettre sur le soleil l'existence d'un champ magnétique analogue au champ terrestre, dont l'intensité aux pôles serait 50 gauss environ. L. Bloch.

REVUE DES LIVRES

Le hasard, par **Borel (E.)** [1 vol., 14×18, 308 p., Alcan, Paris, 1914].

L'homme est amené à rechercher les causes des phénomènes qu'il observe journellement, et par conséquent à l'étude des lois naturelles; mais souvent il ne peut prévoir les événements car les phénomènes qu'il a sous les yeux dépendent de causes trop complexes pour être toutes connues, et toutes examinées, c'est là la définition que M. Borel donne du hasard. Ces phénomènes obéissent à des lois statistiques, et l'on est conduit à la notion de probabilité [1].

Bien des personnes lisant le chapitre V, seraient étonnées de voir qu'elles appliquent dans la vie les principes du calcul des probabilités; ceci peut-être leur donnera le goût de lire les trois chapitres précédents, qui renferment les notions élémentaires du calcul des probabilités. Le jeu de pile ou face y est pris comme exemple, l'auteur du reste choisit des exemples concrets pour permettre au lecteur non mathématicien de le suivre facilement.

Quelle peut être la valeur pratique des lois du hasard; il serait absurde de se laisser guider absolument par le calcul, comme d'en rejeter les conclusions systématiquement; grâce au calcul des probabilités « le problème pratique à résoudre est simplifié dans ses termes, mais n'est pas modifié dans son essence, il reste un problème de probabilité ». C'est ce que M. Borel expose, il montre que bien souvent dans la vie nos décisions sont basées sur des données simplement probables, que nous considérons comme certaines, et il recherche s'il existe une limite à partir de laquelle la probabilité peut être confondue avec la certitude.

Après le succès de la théorie cinétique, M. Borel ne pouvait pas laisser de côté l'application de la théorie des probabilités à la physique, à la théorie cinétique comme à la mécanique statistique et à la radioactivité.

Deux chapitres consacrés l'un à la valeur scientifique l'autre à la valeur philosophique des lois du hasard terminent le volume.

L'ouvrage est intéressant, facile à lire, plein d'aperçus ingénieux; j'avoue néanmoins n'avoir pas saisi toute la portée du miracle des singes dactylographes, malgré tout l'intérêt que je porte à ces quadrumanes. **E. Salles.**

1. « On concevrait difficilement, dit M. Borel, parlant des lois naturelles, l'existence d'un homme qui, lâchant une pierre au-dessus de son pied, ne s'attendrait pas à la voir tomber, et à avoir le pied écrasé ». N'en déplaise à M. Borel, plus des trois quarts de ses contemporains agissent avec un semblable discernement. C'est une des raisons qui me feraient rejeter cette affirmation, qu'il n'y a que des vérités statistiques; l'auteur étudie d'ailleurs la valeur du jugement, des majorités, et se rend compte de la difficulté d'en trouver une devant les jugements de qui on puisse s'incliner sans réserve.

Le Paramagnétisme et son application à l'étude des sels métalliques, par **Feytis** [1 broch., 16×22, 27 p. Hermann, Paris 1913].

La Société de Chimie Physique vient de publier une conférence de Mlle Feytis, sur le paramagnétisme et son application à l'étude des sels métalliques. M. Pascal nous avait montré suivant quelles règles se produit l'additivité des propriétés diamagnétiques chez les composés organiques, et l'on avait pu admirer l'ordre et la régularité avec lesquels ces additions ont lieu. Il en est tout autrement pour le paramagnétisme des sels métalliques.

Comme pour M. Pascal, c'est en grande partie le résultat de ses recherches que nous expose Mlle Feytis, et ses investigations apportent souvent un jour nouveau sur une question aussi complexe. En particulier l'étude des sels solides confirme très souvent, mais en les généralisant, les résultats déduits de l'étude des sels en solution, et, chose curieuse, les sels qui ont même coefficient d'aimantation moléculaire (calculé pour le sel anhydre) à l'état solide et à l'état dissous ont aussi des cristaux de même couleur que leur solution. On remarque pour les sels solides d'un même métal, que ceux qui correspondent à un même coefficient d'aimantation moléculaire de sel anhydre sont ceux qui ont même couleur. On sait enfin que le coefficient d'aimantation moléculaire est très fortement abaissé jusqu'à devenir négatif quand on a affaire à des sels complexes.

L'étude de sels hydratés amène de curieuses constatations; il existe des corps pour lesquels la deshydratation successive fait voir qu'il y a additivité des propriétés magnétiques pour certaines molécules d'eau, tandis que d'autres molécules d'eau semblent perdre ces propriétés. Le nickel et le cobalt se comportent de façon différente, et il est bizarre de voir que dans le changement de couleur du sulfate chimique, les propriétés magnétiques ne semblent pas atteintes. **E. Salles.**

Physical chemistry, par **C. Philip** [1 vol. 13×19, 326 p., Edward Arnold, Londres.]

Ce petit ouvrage contient tout ce qu'il faut de chimie-physique aux étudiants en médecine et en physiologie, auxquels il est destiné. **L. Brüninghaus.**

La chimie physique et la pensée scientifique, par **Lewis (W. C. Mc C.)** [1 broch., 16×2, 20 p., Liverpool Univ. Press., 1914].

Conférence dans laquelle l'auteur examine l'aspect purement scientifique de la recherche, et en particulier dans la chimie physique. **E. Salles.**

Le Gérant : Pierre Auger.

83 274. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Procédés de mesures cristallographiques au moyen des rayons de Rœntgen

Par F. CANAC

[Faculté des Sciences de Paris, laboratoire de Mme Curie].

Les phénomènes observés par M. Laue[1], lors du passage d'un faisceau de rayons de Röntgen à travers un cristal, peuvent renseigner non seulement sur la symétrie du cristal, mais encore sur la valeur relative de ses paramètres.

M. Térada[2] a déjà signalé que les taches photographiées par Laue pouvaient être observées directement sur un écran au platinocyanure, si la largeur du faisceau incident était supérieure à 5 millimètres. Il les a attribuées à un rayonnement réfléchi sur les divers plans réticulaires et a vérifié qu'en tournant le cristal d'un angle donné, le rayon réfléchi tournait d'un angle double.

Cette réflexion indépendante de l'angle d'incidence a lieu si le faisceau primaire est assez hétérogène pour être considéré comme constitué par de la lumière « blanche ».

Nous nous sommes proposé, en faisant tourner un cristal autour de certains axes particuliers et en étudiant la façon dont les taches se déplaçaient, d'en déduire une méthode pour construire son réseau.

1er *Cas.* — Supposons que la section du réseau par un plan réticulaire donne des carrés et plus généralement des rectangles (fig. 1). Ces sections sont obtenues : 1° dans les systèmes cubique et quadratique par les plans réticulaires normaux aux axes d'ordre pair; 2° dans les systèmes orthorhombique et hexagonal par les plans réticulaires perpendiculaires à la base p; 3° dans le système monoclinique (en donnant au noyau la forme du pinacoïde latéral) par les plans parallèles à la base p et à la face h_1.

Supposons les masses diffractantes (atomes, molécules ou groupes de molécules) disposées au nœud de ce réseau et soient b et c les constantes de sa maille. Affectons comme indice à chaque nœud une fraction ayant pour numérateur son abscisse et pour dénominateur son ordonnée, l'unité de longueur des abscisses étant c et celle des ordonnées étant b.

Considérons, par exemple, le plan réticulaire normal à la figure passant par l'origine et le point d'indice $n = \frac{5}{2}$. Soit α l'angle qu'il fait avec l'axe Ox (fig. 1). Nous avons :

$$\operatorname{cotg} \alpha_{\frac{5}{2}} = \frac{5c}{2b}.$$

Et en général :

$$(1) \qquad \frac{1}{n} \cdot \operatorname{cotg} \alpha_n = \frac{c}{b} = \text{Constante}.$$

Dans le cas des systèmes cubique, quadratique,

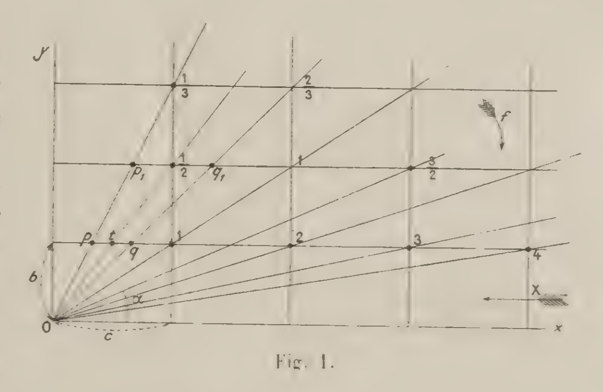


Fig. 1.

orthorhombique et hexagonal, toutes les molécules du cristal se projettent sur le plan de la figure aux nœuds du réseau. Dans le cas du système monoclinique, les molécules se projettent à égale distance sur un axe, et si le cristal a une structure périodique, il y aura des molécules formant une rangée qui se projetteront aux nœuds du réseau considéré.

Les plans perpendiculaires à la figure, passant par O et par les points 4, 3, $\frac{5}{2}$, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, etc., sont des plans réticulaires de grande densité. Supposons alors que nous fassions tomber sur le cristal un faisceau de rayons X parallèlement à Ox. Nous supposerons le plan de la figure horizontal. Les plans réticulaires verticaux O4, O3, O2, etc., agissant comme plans réfléchissants donneront au delà du cristal sur un écran ou sur une plaque photographique normale aux

1. Laue. *Kön. Bay. Ak.*, 1912, p. 503.
2. Térada. *Nature*, **91** (1913) 135; *Tokio-Sugaku-Buturigakwai-Kizi*, avril 1913.

rayons incidents des taches a, b, c, d, etc. (fig. 2), qui seront sur une même horizontale.

2e *Cas.* — Les rangées ne sont pas rectangulaires

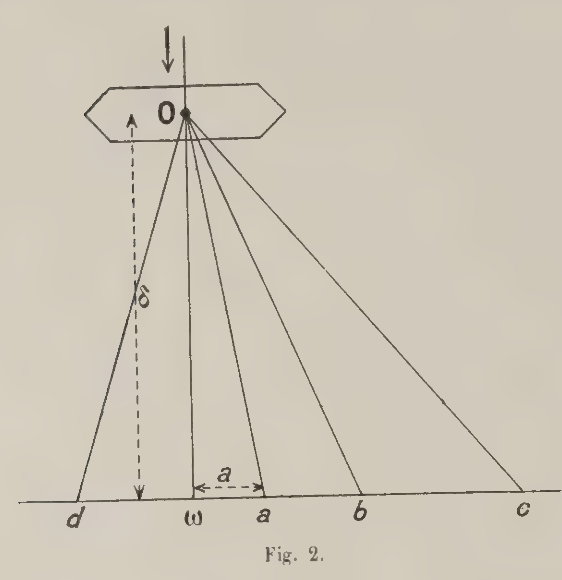


Fig. 2.

(cristal clinorhombique : section par un plan réticulaire parallèle au plan de symétrie) (fig. 3). Soient

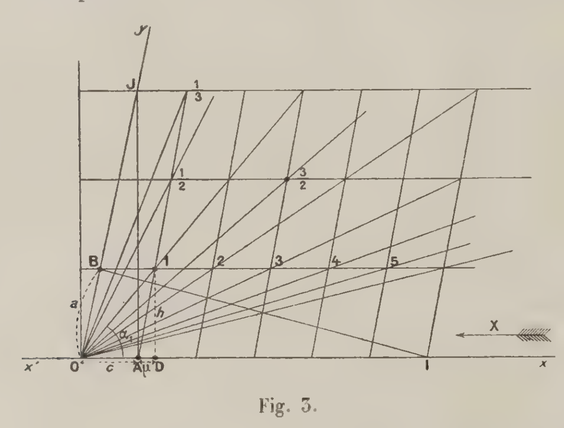


Fig. 3.

a et c les constantes du réseau et μ la projection de a sur c.

Le triangle O1D nous donne

$$\operatorname{cotg} \alpha_1 = \frac{c+\mu}{h} = \frac{c}{h} + \frac{\mu}{h}$$

de même :

$$\operatorname{cotg} \alpha_2 = \frac{2c+\mu}{h} = \frac{2c}{h} + \frac{\mu}{h}$$

et d'une façon générale :

$$(2) \qquad \left(\operatorname{cotg} \alpha_n - \frac{\mu}{h}\right)\frac{1}{n} = \frac{c}{h} = \text{Constante.}$$

Pour les rangées comprises dans l'angle $x'Oy$, en mesurant les angles α' qu'elles font avec Ox', on voit facilement que

$$(3) \qquad \left(\operatorname{cotg} \alpha'_n + \frac{\mu}{h}\right)\frac{1}{n} = \frac{c}{h}.$$

D'où l'on déduit :

$$(4) \qquad \frac{\operatorname{cotg} \alpha_n - \operatorname{cotg} \alpha'_n}{2} = \frac{\mu}{h}.$$

1re *Méthode.* — Mesurons les distances ωa, ωb, ωc, etc., des taches précédentes à la tache ω du faisceau central. Soit 2α l'angle de Oa avec $O\omega$ et δ la distance du cristal à la plaque (fig. 2).

Dans le triangle $Oa\omega$ nous avons

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\omega a}{\delta}.$$

Nous pouvons connaître ainsi les angles α que font les différents plans réticulaires avec l'un d'entre eux, et en déduire les valeurs de $\frac{c}{b}$ et de $\frac{c}{h}$ par les formules 1 ou 3.

Mais cette méthode n'est pas très bonne, car δ est mal connu. Il faut, en effet, mesurer la distance de la plaque P, non pas à la face d'entrée ou de sortie du cristal, mais en un point intermédiaire qu'il est difficile de déterminer.

Nous avons mis alors en arrière de la plaque P à une distance PP′ une deuxième plaque P′ et connaissant les distances $\omega' a'$, $\omega' b'$, etc., nous en avons déduit α. Cette méthode a l'avantage, en permettant d'opérer par photographie, de prendre un faisceau étroit et d'avoir ainsi des taches très fines. Mais les distances des taches au faisceau central ne peuvent toutefois être mesurées avec une grande précision, car la tache centrale est toujours large. Nous nous sommes servis de cette méthode dans quelques cas et pour contrôler les résultats donnés par une autre beaucoup plus rapide et plus précise.

2e *Méthode.* — Faisons tourner le cristal autour de l'axe vertical Oz, nous verrons les taches a, b, c, etc., se déplacer sur le plan P suivant l'horizontale passant par ω. Amenons toutes ces taches devant un repère fixe constitué, par exemple, par un fil de plomb ou une lame de fer verticale placée contre l'écran P et se détachant en noir sur lui. Amenons successivement deux de ces taches devant le repère, et mesurons l'angle dont nous avons fait chaque fois tourner le cristal. Il est égal à l'angle de deux plans réticulaires relatifs à ces deux taches, car la rotation a eu pour effet d'amener un de ces plans dans la position qu'occupait l'autre précédemment.

Nous pouvons ainsi mesurer les angles que font les divers plans réticulaires avec l'un d'entre eux, et en appliquant comme précédemment la formule (1) trouver la valeur de la constante $\frac{c}{b}$.

Expérience. — Nous avons appliqué la théorie précédente à l'étude du réseau monoclinique du sucre candi.

Ce cristal présente une face h_1 très développée.

Le faisceau incident avait un diamètre de 6 mm quand nous observions les taches sur l'écran, et un diamètre de 2 mm quand nous opérions par photographies.

Il provenait d'une ampoule à anticathode de platine.

L'écran était placé à 25 cm environ du cristal qui était lui-même à cette distance de l'anticathode.

Nous avons fait trois séries d'expériences en faisant tourner successivement le cristal autour des trois normales aux faces du pinacoïde pris comme noyau fondamental du réseau.

Dans les trois cas l'axe de rotation était vertical, et le faisceau de rayons de Röentgen incident horizontal.

Première expérience. — *Axe de rotation perpendiculaire à la face h_1.*

La figure 4 représente le cristal reposant sur la

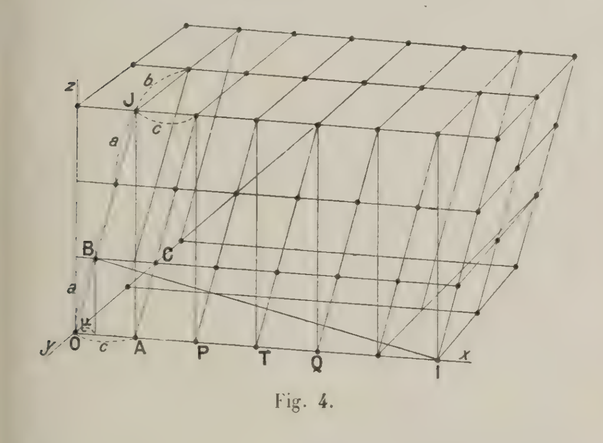


Fig. 4.

face h_1 qui est le plan xOy. Dans le cas considéré le cristal tourne autour de Oz.

Supposons que le faisceau incident, qui est toujours perpendiculaire à l'axe de rotation, soit d'abord sur le plan de symétrie du cristal, c'est-à-dire soit parallèle à Ox. Nous ne pourrons alors rien observer dans l'écran et il faudra plus de cinq heures de pose pour obtenir le cliché 1.

Faisons tourner le cristal dans le sens des aiguilles d'une montre. Nous verrons alors apparaître des taches très vives sur l'écran. Elles constituent une série de cercles, dont le centre se déplace pendant la rotation du cristal sur une horizontale de droite à gauche, et qui passent tous par la trace sur l'écran du faisceau direct. Ces cercles (cliché 2) se déforment donc d'une façon continue et décroissent de la droite jusqu'à la trace du faisceau direct où leur rayon s'annule; puis ils croissent de la tache directe vers la gauche. En même temps on aperçoit des taches n'appartenant pas à des cercles et qui se déplacent sur l'horizontale passant par la trace du faisceau non dévié.

Amenons alors successivement toutes les taches qui se déplacent sur une horizontale (qu'elles appartiennent ou non à des cercles) devant un repère fixe, et mesurons l'angle dont nous avons fait tourner le cristal en prenant, par exemple, pour plan initial, le plan de symétrie du cristal. Nous obtenons ainsi le tableau I qui nous donne pour valeur moyenne[1] de la constante $\frac{c}{b}$.

Tableau I.

α	cotg α	Δ	n	$\frac{1}{n}$ cotg $\alpha = \frac{c}{b}$	$\frac{\Delta}{n}$	
0°	∞	»	»	»	»	très intense.
12°50	4,931	65	5	0,872	13	faible.
16°	3,487	33	4	0,872	8	»
20°15	2,711	24	3	0,903	8	»
29°30	1,767	12	2	0,883	6	faible (cercle).
37°10	1,319	8	$\frac{3}{2}$	0,876	5	tache moyenne.
48°44	0,877	5	1	0,877	5	très intense,
59°53	0,583	4	$\frac{2}{3}$	0,875	6	faible.
66°15	0,440	3,3	$\frac{1}{2}$	0,880	7	moyen (cercle).
70°40	0,3506	3,3	$\frac{2}{5}$	0,8765	8	très faible.
72°38	0,306	3,3	$\frac{1}{3}$	0,918	10	intense.
77°50	0,216	3	$\frac{1}{4}$	0,864	12	très faible.
90°	0,	»	»	»	»	très intense (cercle,

Moyenne : $\frac{e}{b} = 0,879$.

Axe de rotation perpendiculaire à h_1.

$$\frac{c}{b} = 0,879.$$

Quand le faisceau incident est perpendiculaire au plan de symétrie, toutes les taches disparaissent sur l'écran. Avec une pose de cinq heures (et 2 milliampères) on obtient le cliché 3.

Le tableau I nous montre en outre l'influence des plans de grande densité sur l'intensité des taches Les plans rectangulaires passant par b et c (fig. 1) ainsi que le plan diagonal donnent les taches les plus intenses.

Les plans 02 et $0\frac{1}{2}$ de densité moindre donnent des taches moins intenses. Enfin, les plans 0 4 0 5..., $0\frac{1}{4} \cdot 0\frac{1}{5}$... de très faible densité donnent des taches faibles.

1. Dans le tableau I, nous avons indiqué dans la colonne Δ la variation de la cotangente pour une erreur de 15′ sur α. La colonne $\frac{\Delta'}{n}$ indique la valeur de l'erreur commise sur $\frac{c}{b}$ en admettant une approximation de 15′ sur α. Nous n'avons pris dans la moyenne que les résultats pour lesquels $\frac{\Delta}{n}$ est plus petit que 10.

Le plan $O\frac{1}{3}$ donne une tache intense, car il est de grande densité (il contient, en effet, les particules qui se projettent en p et p', fig. 1) comme nous le montrerons plus loin.

Deuxième expérience. — *Axe de rotation perpendiculaire à la base p.*

Les plans réticulaires normaux à l'axe de rotation coupent le cristal suivant un réseau rectangulaire.

On observe les mêmes phénomènes que dans le cas précédent et par des mesures analogues on obtient

Tableau II.

α	Cotg α.	n	$\frac{\cot g\ \alpha}{n} = \frac{a}{b}$	
0°	∞	»	»	très intense (cercle).
11°12	1,053	4	1,263	très faible.
14°50	3,777	3	1,259	moyen.
21°33	2,533	2	1,266	moyen (cercle).
28°10	1,873	$\frac{3}{2}$	1,248	faible.
30°43	1,686	$\frac{4}{3}$	1,264	»
38°34	1,254	1	1,254	très intense (cercle).
47°	0,933	$\frac{3}{4}$	1,244	faible.
50°	0,839	$\frac{2}{3}$	1,258	faible.
57°50	0,629	$\frac{1}{2}$	1,258	moyen (cercle).
63°20	0,503	$\frac{2}{5}$	1,258	faible.
67°20	0,409	$\frac{1}{3}$	1,251	moyen (cercle).
72°35	0,314	$\frac{1}{4}$	1,2[illegible]	faible.
75°35	0,256	$\frac{1}{5}$	1,280	très faible.
89°55	0	»	»	très intense (cercle).
Moyenne $= \frac{a}{b} = 1,260$.				

Axe de rotation perpendiculaire à la base p.

le tableau II qui donne pour moyenne (en faisant les mêmes restrictions que plus haut) à $\frac{a}{b}$.

$$\frac{a}{b} = 1,260.$$

Reportons-nous à la figure 1 où nous ferons $c = a$. Elle représentera alors la section du cristal par le plan p. Nous montrerons que les points P et Q (fig. 4) se projettent en p et q (fig. 1) au tiers de la maille et se trouvent sur les plans réticulaires $O\frac{1}{2}$ et $O\frac{2}{3}$, de même que le point T (fig. 4) se projette en t (fig. 1) et se trouve sur le plan réticulaire $O\frac{1}{2}$.

Troisième expérience. — *Axe de rotation perpendiculaire au plan de symétrie.*

La section du cristal par un plan réticulaire perpendiculaire à l'axe de rotation est un parallélogramme (fig. 3). Mesurons les angles α de Ox vers Oy et appliquons la formule 2.

Le tableau III nous donne comme moyenne des meilleures mesures :

$$\frac{c}{h} = 0,725.$$

Mesurons les angles α' dans l'angle obtus de Ox' vers Oy et appliquons la formule 3.

Tableau III.

α	Cotg α	Cotg $\alpha - \frac{\mu}{h}$	n	$\left(\cot g\,\alpha - \frac{\mu}{h}\right)\frac{1}{n}$	Intensité.
0°	∞	»	»	»	très int. (cercle).
14°	4,011	3,771	5	0.754	très faible.
17°5	3,2545	3,0145	4	0,753	faible.
22°6	2,463	2,223	3	0,741	moyen (cercle),
25°30	2,097	1,857	$\frac{5}{2}$	0,742	faible.
30°15	1,715	1,475	2	0,737	intense (cercle).
36°10	1,368	1,128	$\frac{3}{2}$	0,752	faible.
46°	0,966	0,726	1	0,726	tr. int. (cercle).
53°40	0,737	0,497	$\frac{2}{3}$	0,745	très faible.
59°	0,601	0,361	$\frac{1}{2}$	0,722	intense (cercle).
64°30	0,477	0,237	$\frac{1}{3}$	0,711	moyen (cercle).
67°15	0,419	0,179	$\frac{1}{4}$	0,716	faible.
76°30	0,240	0	»	»	très int. (cercle).
Moyenne $\frac{c}{h} = 0,725$.					

Axe de rotation perpendiculaire au plan de symétrie.

Le tableau IV nous donne une valeur moyenne des meilleures mesures un peu supérieure à la précédente.

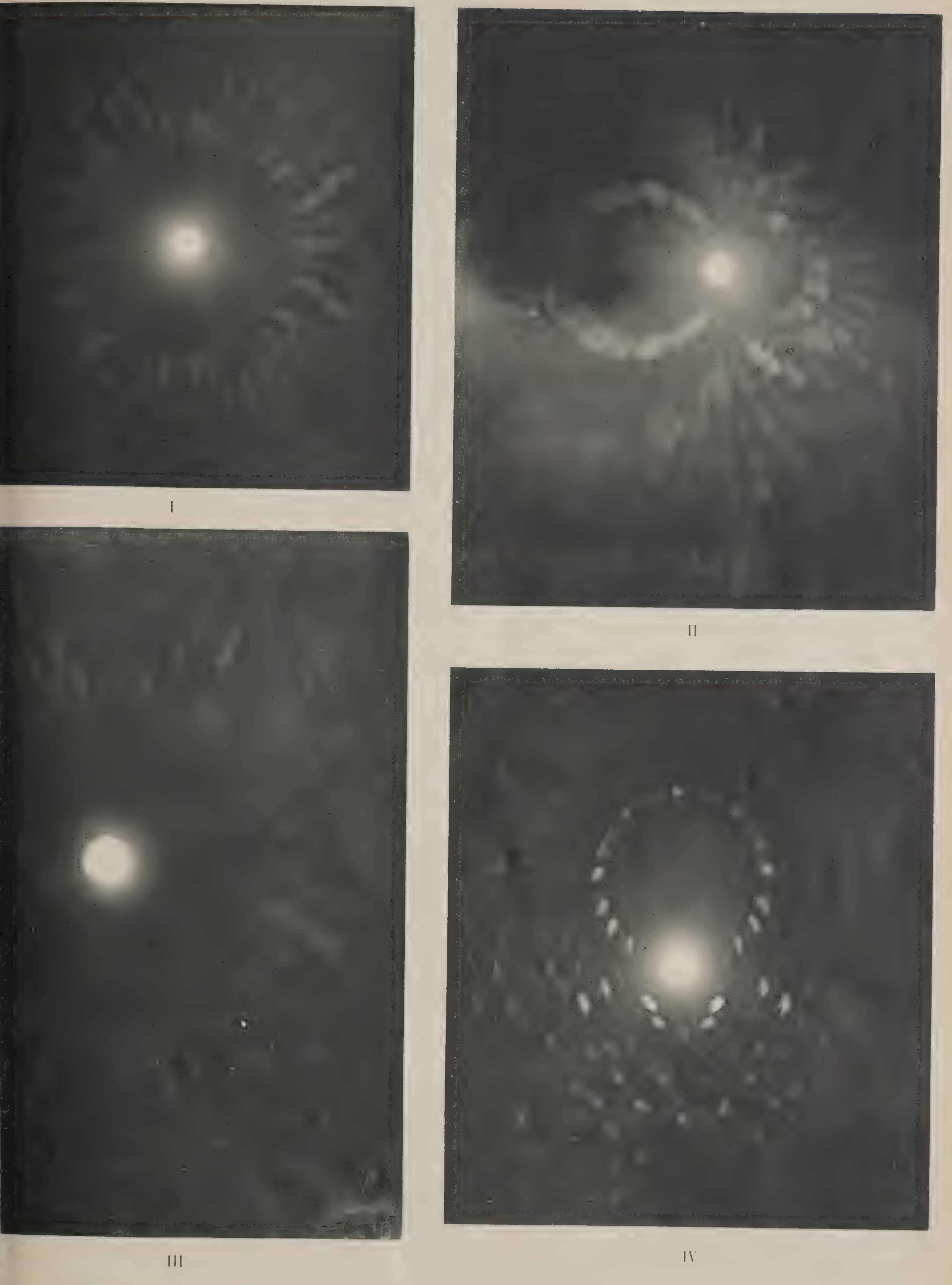
$$\frac{c}{h} = 0,740.$$

En appliquant la formule 4 on obtient une série de valeurs de $\frac{\mu}{h}$ données par le tableau V et dont la moyenne est :

$$\frac{\mu}{h} = 0,240.$$

Conclusions. — 1° $\frac{\mu}{h}$ mesure la cotangente de l'angle de Ox avec Oy (fig. 3), c'est-à-dire de l'angle de la base p avec la face h_1. Or,

$$\cot g\ 76°30' = 0,240.$$



I. Sucre. Rayons X parallèles à l'intersection de h_1 et du plan de symétrie.
II. — Rayons X parallèles à h_1.
III. — Rayons X perpendiculaires au plan de symétrie.
IV. — Rayons X perpendiculaires à h_1.

MASSON & Cie, Éditeurs Imp. Catala Frères, Paris.

Tableau IV.

α'	Cotg α'	Cotg $\alpha' + \frac{\mu}{h}$	n	$\left(\text{cotg } \alpha' + \frac{\mu}{h}\right) \frac{1}{n}$	Intensité.
0°	∞	∞	»	»	très intense (cercle).
14°45	3,800	4,040	5	0,808	moyen.
19°54	2,762	3,000	4	0,750	faible (cercle).
23°15 } 27° 31°57 }	2,828 } 1,961 1,603 }	2,201	3	0,733	faible.
38°56	1,258	1,478	2	0,739	intense (cercle).
45°28	0,984	1,224	$\frac{5}{3}$	0,734	faible.
48°45	0,877	1,117	$\frac{3}{2}$	0,744	faible (cercle).
53°32	0,739	0,979	$\frac{4}{3}$	0,734	très faible.
63°25	0,501	0,741	1	0,741	très intense.
72°45	0,3105	0,5505	$\frac{3}{4}$	0,734	faible.
75°32	0,258	0,498	$\frac{2}{3}$	0,747	moyen.
82°15	0,1365	0,3765	$\frac{1}{2}$	0,753	moyen (cercle).
89°25	0,008	0,248	$\frac{1}{3}$	0,744	moyen (cercle).
103°30	— 0,240	0	»	»	très intense (cercle).
Moyenne $\frac{c}{h} = 0{,}740$.					

Axe de rotation perpendiculaire au plan de symétrie.

Tableau V.

n	Cotg α	Cotg α'	$\left(\text{Cotg } \alpha - \text{cotg } \alpha'\right) \frac{1}{2}$
4	3,2545	2,762	0,246
3	2,463	1,961	0,251
2	1,715	1,238	0,2385
$\frac{3}{2}$	1,368	0,877	0,2455
1	0,966	0,501	0,2325
$\frac{2}{3}$	0,737	0,258	0,2395
$\frac{1}{2}$	0,601	0,1365	0,2322
$\frac{1}{3}$	0,477	0,008	0,2345
Moyenne : $\frac{\mu}{h} = 0{,}23995$.			

Cet angle mesuré par les procédés optiques ordinaires a été trouvé égal à :

76°30′ (Wolff)[1]
76°43′ (Rammelsberg)
75°30′ (Miller et Hankel)

La concordance est parfaite avec le résultat de Wolff.

2° Les deux premières expériences nous donnent :

$$a : b : c :: 1{,}260 : 1 : 0{,}879.$$

1. Groth. *Chemist. Kristall.*, p. 448.

et par les procédés optiques ordinaires de mesure cristallographiques Wolff[1] a trouvé :

$$a : b : c :: 1{,}2595 : 1 : 0{,}8782.$$

3° Calculons la valeur de $\frac{c}{h}$ en partant des nombres précédents.

$$\frac{c}{h} = \frac{c}{a \times \sin 76°30'} = 0{,}718.$$

Cette valeur diffère de $\frac{1}{100}$ du premier nombre trouvé expérimentalement (3e expérience) et de $\frac{1}{40}$ du second. Il y a lieu de croire que dans cette série d'expériences les angles α devaient être pris systématiquement trop petits, mais la demi-différence entre les cotangentes a toujours été trouvée égale à 0,240.

4° μ est égal au tiers de c. En effet

$$\frac{3\mu}{c} = \frac{0{,}720}{0{,}718} = 1{,}002$$

ce qui justifie les raisonnements faits dans la première expérience et montre la structure périodique du cristal normalement à la face h_1.

5° Soit λ la projection de c sur a.

$$\lambda = c \times \cos 76°30'.$$
$$\frac{\lambda}{a} = \frac{\lambda}{c} \times \frac{c}{a} = 0{,}163.$$

1. *Journ. f. prat. Chemie*, 1843, 28-129.

$\frac{\lambda}{a}$ calculé est très voisin de $\frac{1}{6} = 0{,}166$.

La normale en B (fig. 4) à la face p passe par le point I d'abscisse $6.c$, de même que la normale en A à la face h_1 passe par J de hauteur $3\,h$ [1].

La théorie semble donc bien justifiée et les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus en optique. La méthode présente en particulier les deux avantages suivants :

1° Il n'est pas nécessaire d'avoir un corps présentant des faces planes et bien formées.

1. Il est vraisemblable que ce dernier point doit être vérifié pour les autres cristaux, soit parce que les longueurs des paramètres sont commensurables, soit parce que les particules ou les groupes de particules, ont des dimensions non négligeables par rapport aux distances des nœuds.

La structure réticulaire seule intervient.

2° Le rapport des paramètres est connu exactement et non pas multiplié par une fraction simple. Cela vient de ce que les plans de grande densité sont tout à fait discernables. En particulier, le plan diagonal $o\,1$ (fig. 1 et 3) se reconnaît sans ambiguïté par la grande intensité de la tache qu'il donne, et l'angle α qui lui correspond donne tout de suite une bonne valeur du rapport exact des deux paramètres.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Mme P. Curie, qui a bien voulu nous en faciliter l'exécution, et à qui nous sommes heureux d'adresser l'assurance de notre respectueuse reconnaissance.

[Manuscrit reçu le 1er Juillet 1914.]

Sur le rayonnement secondaire produit par les rayons α

Par B. BIANU

[Faculté des Sciences de Paris, laboratoire de Mme Curie].

L'étude du rayonnement secondaire produit par les rayons α (rayons δ) a été entreprise par divers physiciens et par des méthodes très différentes.

A la suite de ses expériences, M. Moulin[1] avait conclu que la vitesse des électrons constituant ce rayonnement était de 2.10^8 cm/sec, donc inférieure à la vitesse nécessaire pour ioniser l'air.

M. Lattès[2], employant une chambre d'ionisation constituée par une toile métallique chargée et un plateau relié à l'électromètre et en construisant la courbe d'ionisation des rayons α émis par le polonium pour des plateaux en aluminium, zinc, cuivre, etc., ne trouve aucun effet métal et conclut à la non-existence d'un rayonnement secondaire doué de pouvoir ionisant.

Les expériences de M. Bumstead[3] et de M. Haurer[4] conduisent à des résultats analogues à ceux obtenus par M. Moulin.

A la même époque, M. Campbell (N.)[5] étudia la production des rayons δ par une méthode analogue à celle qu'on emploie pour l'étude des électrons de l'effet photoélectrique. Il trouva que la vitesse des électrons ne dépend pas de celle des rayons α, ni de la nature du métal.

1. *Le Radium*, **4** (1907) 352.
2. Mme Curie. *Traité de Radioactivité*, **2**, p. 112.
3. *Amer. Journ.*, **32** (1911) 403.
4. *Amer. Journ.*, **12** (1911) 466.
5. *Phil. Mag.*, **22** (1911) 276-302.

M. Wertenstein[1], étudiant les projections radioactives du radium C, remarqua l'existence d'un rayonnement très absorbable et facilement déviable par un champ magnétique. Il considéra ce rayonnement comme un rayonnement secondaire produit par les rayons α sur les parois des tubes du canalisateur, et dont la vitesse serait de l'ordre de $2{,}3 \cdot 10^9$.

Peu de temps après, en étudiant en collaboration avec M. Wertenstein[2] l'ionisation produite par les projections radioactives du polonium, nous avons retrouvé un rayonnement très absorbable et facilement déviable par un champ magnétique et que nous avons considéré comme étant un rayonnement secondaire excité par les rayons α, dans la couche polonifère elle-même et dans la lame d'argent qui supportait cette couche.

Les travaux de MM. Kleemann[3], Campbell[4], Hauser[5] et Pound[6], publiés en 1912, n'ont pas mis en évidence le rayonnement secondaire doué de pouvoir ionisant.

MM. Bumstead et Mc Gougan[7], dans un travail postérieur aux recherches de M. Wertenstein, confirment

1. *Le Radium*, **9** (1912) 17.
2. B. Bianu et L. Werstenstein. *Le Radium*, **9** (1912) 347.
3. *Phil. Mag.*, **24** (1912) 198-201.
4. *Phil. Mag.*, **23** (1912) 46-64; **24** (1912) 527-540.
5. *Phys. Zeitschr.*, **13** (1912) 936-940.
6. *Phil. Mag.*, **23** (1912) 813-837; **24** (1912) 401-414.
7. *Phil. Mag.*, **24** (1912) 462-483.

l'existence d'un rayonnement dont la vitesse serait supérieure à $2,4 \times 10^9$ cm/sec.

Étant donné les résultats obtenus par M. Wertenstein et moi, je me suis proposé l'étude directe du rayonnement secondaire produit par les rayons α, par une méthode appropriée et qui m'a permis de mettre nettement en évidence l'existence d'un rayonnement capable d'ioniser[1].

Le présent travail est la continuation de l'étude commencée en 1913, et la méthode que j'emploie est la même que celle déjà indiquée.

L'ionisation due au rayonnement secondaire doué de pouvoir ionisant étant faible par rapport à l'ionisation due aux rayons α, j'ai préféré séparer les deux

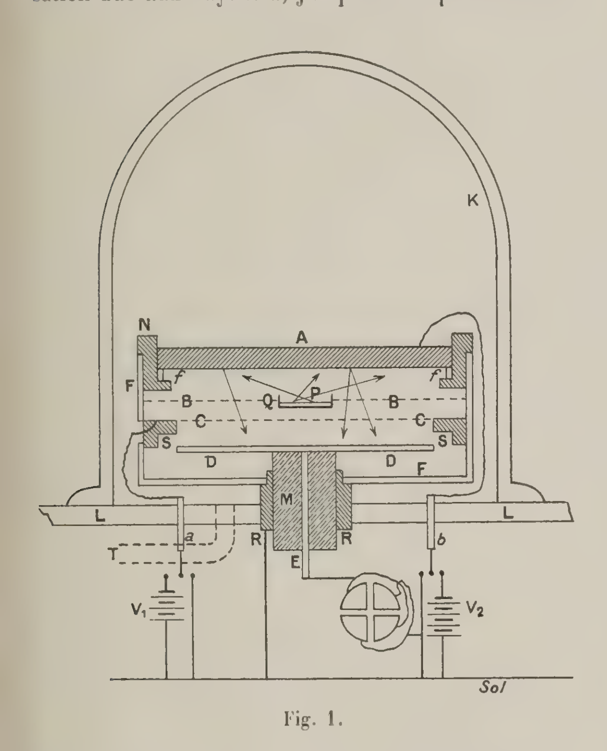


Fig. 1.

rayonnements. La figure 1 montre le dispositif expérimental qui permet cette séparation.

La chambre d'ionisation est formée par une toile métallique C, maintenue par l'anneau en ébonite S à une distance de 6 mm du plateau D et qui est relié à l'électromètre à l'aide de la tige E.

La tige E traverse un bouchon d'ambre M, fixé dans une pièce en laiton R, celle-ci étant mastiquée à son tour dans la plaque en verre L. Une toile B qui porte au centre une petite cuvette Q est mise en communication permanente avec le sol par l'intermédiaire du cylindre métallique F.

Le disque A, qui peut être constitué par divers métaux, est fixé à l'aide de l'anneau en ébonite N sur le cylindre F; on peut faire varier la distance de A à C en interposant entre A et N des cylindres de différentes longueurs (*f* sur la figure).

1. B. Bianu. *Comptes rendus*, **136** (1913) 785.

Les bornes *a* et *b* permettent de charger la toile C et le disque A, ou, si l'on veut, de les mettre au sol.

La lame polonifère P est contenue dans la cuvette Q qui sert en même temps de canalisateur de sorte que les particules α ne frappent que le disque A. Les ions produits par les rayons α entre A et B peuvent par diffusion entrer entre les toiles B et C et à cause du champ sont empêchés d'entrer dans la chambre d'ionisation. De cette manière on ne mesure que le courant dû aux ions formés entre C et D. L'appareil étant couvert par une cloche en verre K, on y fait le vide voulu, par le tube T et à l'aide d'une trompe à mercure.

Par cette méthode je n'étudie que le rayonnement secondaire d'incidence. Comme on ne sait rien de précis sur les propriétés radioactives des atomes de recul du polonium, la lame active est constituée d'un disque d'argent de 11 millimètres de diamètre et le polonium y est déposé en couche épaisse pour réduire autant que possible le nombre des projections radioactives par rapport aux rayons α qui frappent le disque A.

Les résultats obtenus avec un disque A en cuivre (au sol) sont indiqués sur la figure 2. La courbe + 1

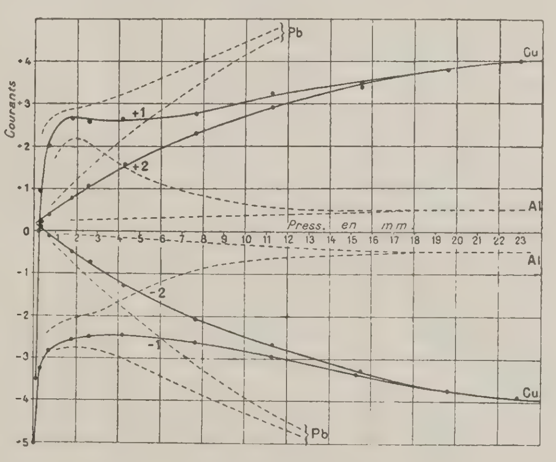


Fig. 2.

représente le courant positif en fonction de la pression, et la courbe + 2 le même courant, lorsqu'on fait agir un champ magnétique d'environ 850 unités. Les courbes — 1 et — 2 représentent le courant négatif dans des conditions analogues. Pour des pressions supérieures à 19 mm de mercure il n'existe pas de différence entre le courant sans champ magnétique et avec champ magnétique. Ainsi par exemple à 25 mm de mercure et sans champ magnétique on a un courant de + 4,06; en faisant agir des champs magnétiques de 450, 550 et 850 unités le courant est de + 4,03, donc sensiblement le même. A partir de 19 mm de mercure, plus la pression diminue, plus la différence entre le courant sans champ magnétique et avec champ magnétique est grande.

Cela ne peut s'expliquer qu'en admettant l'existence d'un rayonnement très absorbable et facilement déviable par un champ magnétique provenant du disque en cuivre A et doué de pouvoir ionisant.

La pression nécessaire pour que ce rayonnement arrive dans la chambre d'ionisation CD est en raison inverse de la distance entre A et C. Il est difficile de préciser exactement la pression pour laquelle l'influence du champ magnétique se met en évidence; d'après les résultats obtenus le produit $p \times a$ entre la pression et le parcours du rayonnement secondaire en mm. est approximativement de 110. Le potentiel de la toile C était variable suivant la pression de l'air et sa valeur était d'environ 3 volts par mm de mercure.

On remarque sur la figure 2 que le courant positif (+ 1) passe par un maximum vers 2 mm de pression et diminue rapidement; devient zéro à une pression d'environ 0,2 mm et négatif pour des pressions plus faibles. On explique cela par la diminution de l'ionisation en fonction de la pression et surtout par l'arrivée en grande quantité des charges négatives constituées par des électrons lents.

Le courant négatif (— 1), au contraire, augmente d'abord lentement puis rapidement et atteint une valeur constante pour un vide de moins de 0,001 mm.

Le courant obtenu en faisant agir le champ magnétique doit être attribué à un autre rayonnement doué de pouvoir ionisant et envoyé aussi par le disque A, moins absorbable que le précédent et non pas déviable par un champ magnétique de 850 unités.

Ce rayonnement peut être considéré comme formé par les rayons α réfléchis par la surface du métal conformément à ce qu'ont observé par la méthode des scintillations, MM. Geiger et Marsden[1].

En constituant successivement le plateau A par divers métaux tels que : aluminium, zinc, argent et plomb, c'est ce dernier rayonnement qui varie d'une manière appréciable suivant le poids atomique du métal employé.

On constate aussi, lorsque le vide atteint le maximum donné par une trompe à mercure, que le courant en présence du champ magnétique tend vers une très faible valeur positive et qui est due probablement à la charge positive de ce rayonnement.

Le rayonnement δ rapide varie très peu suivant le poids atomique du métal qui constitue le plateau A et, pour déterminer la vitesse des électrons, on peut employer deux méthodes différentes. Une basée sur la valeur du champ magnétique nécessaire pour supprimer l'entrée des électrons dans la chambre d'ionisation, et l'autre basée sur le potentiel positif nécessaire pour arrêter le départ de ces électrons.

Ces deux méthodes présentent certains inconvénients qui ne permettent pas de déterminer d'une manière exacte la vitesse de ce rayonnement et cela à cause du fait que le nombre d'électrons constituant le rayonnement genre β (ou δ rapide) est de

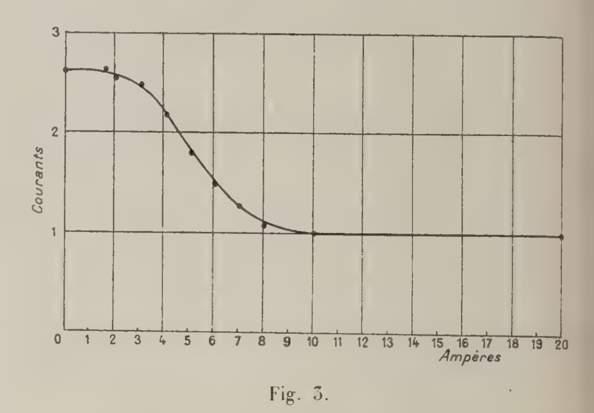


Fig. 3.

beaucoup plus petit que le nombre d'électrons lents.

La figure 3 indique le courant (+) d'ionisation à la

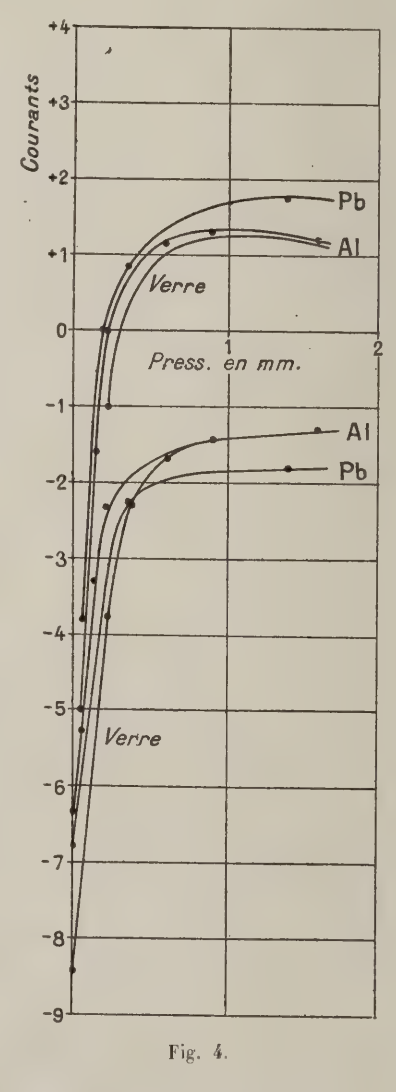


Fig. 4.

pression de 1,8 mm (fig. 2) en fonction des ampères circulant dans les bobines de l'électro-aimant.

A partir de 9,5 ampères, ce qui correspond à une

1. Mme P. Curie. *Traité de Radioactivité*, t. II, p. 176.

valeur de 500 gauss (valeur minima du champ), le courant reste constant. La distance du plateau A à la toile C étant de 0,63 cm., on trouve, en appliquant la formule $V = \frac{e}{m} HR : V = 1,7 \cdot 10^7 \cdot 500 \cdot \frac{0,63}{2} = 2,6 \cdot 10^9 \frac{cm}{sec}$.

La formule qu'on vient d'appliquer est vraie pour un vide parfait, de sorte que la valeur trouvée n'est qu'approximative. On a tout intérêt à ce que le disque A soit le plus près possible de la lame active P; en effet si cette condition n'est pas remplie, le champ magnétique peut faire entrer dans la chambre d'ionisation le rayonnement secondaire d'émergence produit par les rayons α, dans la couche radioactive elle-même.

D'autres expériences, faites au vide donné par une trompe à mercure et qui consistaient dans la détermination du champ magnétique nécessaire pour supprimer l'arrivée des charges négatives au plateau D, ont donné des valeurs un peu plus grandes que la précédente. La moyenne de toutes ces mesures donnent $V = 2,9 \cdot 10^9$.

On a vu précédemment sur la figure 2 l'allure de la courbe du courant en fonction de la pression qui montre l'arrivée des charges négatives.

Malgré les divers poids atomiques des disques exposés au bombardement des rayons α, les courbes ne sont pas très différentes, ce qu'on peut voir sur la figure 4, qui indique ces courbes pour des disques en plomb, aluminium et verre.

Le tableau I contient les valeurs de la charge négative recueillie par le plateau D, dans le vide d'une

Tableau I.

Corps	Charge en unités arbitraires	Poids atomiques H = 1
Al.	6,3	26,9
Fe	11,0	55,4
Cu.	6,9	63,07
Zn	8,6	64,86
Ag	7,5	107,07
Pb.	6,6	205,45
Verre	8,3	—

trompe à mercure pour différents plateaux A (au sol) et dans des conditions identiques.

On voit qu'il n'existe aucune loi simple entre la quantité des charges négatives et le poids atomique du métal. Certains physiciens attribuent la production des électrons lents à la présence du gaz occlus dans le métal, mais d'après ce que je viens de trouver, il est difficile d'admettre que la couche gazeuse adhérente au verre poli soit identique à celle adhérente au zinc dressé au tour. Il me semble, au contraire, que la couche d'air en question diminuerait plutôt la quantité de charges négatives émises par les métaux en les absorbant et même j'ai remarqué un petit accroissement du courant négatif qui pourrait bien s'expliquer par la diminution de cette couche dans un vide avancé.

Ainsi dès le début le zinc donne 8,0, ensuite 8,6, valeur stationnaire. Le fer donne successivement les valeurs 8,4, 9, 9,5, 1,05 et finalement 1,1. Un disque en verre poli a donné au commencement 8,3 et 24 heures après 8,4 étant, bien entendu, maintenu dans le vide pendant tout ce temps-là.

Pour arrêter les charges négatives on charge le plateau A à divers potentiels positifs, la toile C de la chambre d'ionisation étant au sol. La figure 5 indique l'allure du courant négatif en fonction de la tension en volts à laquelle on porte le plateau A qui était en cuivre.

On a pris comme axe de courant négatif nul, le courant obtenu en faisant agir un champ magnétique de 850 gauss. + 2 volts suffisent pour arrêter la moitié du courant total; + 4 volts réduisent les charges à $\frac{1}{4}$ de la valeur initiale; + 8 volts à $\frac{1}{8}$; + 14 volts à $\frac{1}{16}$ et + 20 volts ne laissent échapper que $\frac{1}{30}$ environ du courant initial. A partir de 20 volts, la différence entre le courant sans champ magnétique et avec champ magnétique diminue très peu et si cette faible charge négative peut être attribuée au rayonnement genre β, elle ne représente qu'environ $\frac{1}{40}$ de la charge totale négative émise par le plateau A sous l'influence des rayons α.

En augmentant progressivement le potentiel positif pour arrêter complètement le rayonnement secondaire rapide, à partir de 100 volts on remarque l'arrivée d'un courant positif qui augmente lentement avec la tension. Si au contraire on charge négativement le plateau A, le courant négatif augmente rapidement passe par un maximum pour une tension de —10 volts, et diminue progressivement avec la tension.

Ce phénomène[1], qui pourrait être dû à l'existence d'une très faible ionisation et aussi le phénomène de

1. L'augmentation du courant négatif, lorsqu'on charge négativement le plateau A pourrait s'expliquer par le fait qu'une partie des charges négatives provenant de la matière active sont repoussées vers le plateau D relié à l'électromètre. Si la tension négative du plateau réflecteur A augmente, ces charges seront empêchées de quitter la cuvette Q, et le courant négatif devra diminuer. Seulement on remarque sur la figure 5 que ce courant tend vers une valeur négative plus petite que la valeur initiale. Je pense pouvoir donner une explication à ce fait et il sera nécessaire, bien entendu, de la vérifier ultérieurement.

Considérons, en effet, un conducteur chargé d'électricité; on sait que la charge se porte sur la surface où probablement elle occupe une couche d'épaisseur infiniment petite. A cause du bombardement dû aux rayons α, des électrons se détachent des atomes rencontrés, mais pour pouvoir venir vers l'extérieur, ils sont obligés de vaincre la résistance opposée par le milieu et en même temps franchir la couche électrique qui, étant négative, pourrait leur opposer une résistance fonction du potentiel.

fatigue constaté par divers expérimentateurs, ne sont pas encore étudiés dans le présent travail.

D'après la courbe du courant négatif en fonction de la tension et représentée sur la figure 5, il convient de considérer le rayonnement secondaire d'incidence rayons α comme formé de deux rayonnements électroniques distincts : un dont la vitesse est de l'ordre

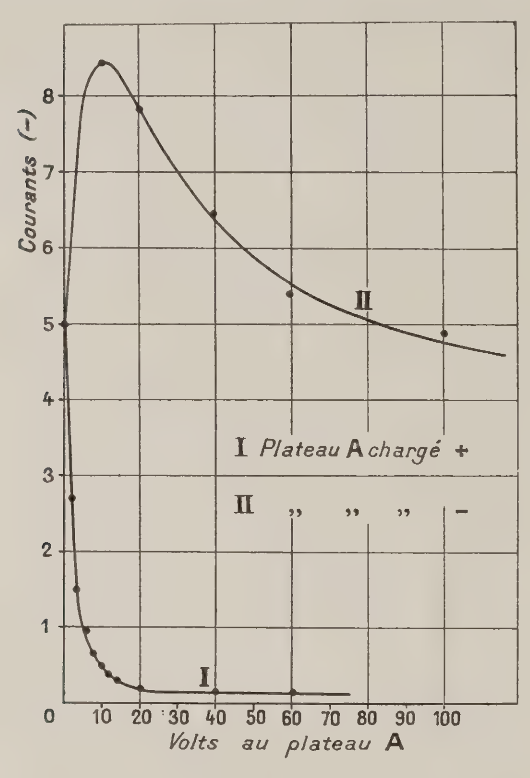


Fig. 5.

de $3 \cdot 10^9$ et l'autre constitué d'électrons lents et dont la charge est environ 40 fois plus grande. On a émis plusieurs hypothèses sur l'origine de ces deux rayonnements ; étant donné les connaissances actuelles, il serait prématuré de les affirmer ou de les infirmer. Une feuille d'aluminium battue, d'environ $0^\mu,5$ d'épaisseur suffit pour arrêter complètement tout rayonnement secondaire et en même temps une partie des rayons α réfléchis.

De ces expériences qui n'ont qu'un caractère qualitatif, j'ai pu tirer quelques renseignements quantitatifs. La lame polonifère dont je me suis servi donnait un courant d'ionisation totale d'environ 176 U.E.S. On peut, d'après cela, calculer approximativement le nombre total des particules α lancées par seconde et le nombre d'électrons composant le rayonnement secondaire d'après la charge négative recueillie. Finalement, on trouve que chaque particule α produit environ 10 électrons lents.

La quantité des charges négatives est proportionnelle au nombre des particules α ; ainsi deux lames polonifères dont le rapport des ionisations totales est 2,5 ont donné pour le rapport entre les charges négatives produites respectivement, la valeur 2,4.

Il résulte donc de ce travail que, lorsque les rayons α frappent une surface, une très faible partie est réfléchie, étant accompagnée d'un rayonnement secondaire d'incidence, genre β et dont la vitesse serait $3 \cdot 10^9$ cm/sec. En introduisant cette valeur dans la formule $\frac{mv^2}{2} = eV$, on trouve comme voltage correspondant $V = 2400$ volts.

Il existe aussi un rayonnement électronique de faible vitesse, et sans vouloir examiner les diverses hypothèses émises sur l'origine de ce rayonnement, je tiens à remarquer que ce rayonnement est composé d'électrons de différentes vitesses, tel que l'indique le courant négatif en fonction de la tension positive du plateau frappé par les rayons α (fig. 5).

On pourrait admettre que ces électrons sont tous lancés avec une même vitesse, correspondant, par exemple, à 20 volts, mais qu'ils proviennent des diverses parties d'une couche d'épaisseur très petite, et alors la courbe indiquée serait une courbe d'absorption.

Une feuille d'aluminium de $0^\mu,5$ arrêtant complètement ce rayonnement, l'épaisseur de la couche d'où il prend naissance sera donc évidemment inférieure à $0^\mu,5$.

Au point de vue quantitatif, le nombre d'électrons lents serait d'environ 40 fois plus grand que le nombre d'électrons composant le rayonnement genre β, et d'environ 10 fois plus grand que le nombre des particules α qui frappent la surface.

Il faut remarquer que le rayonnement secondaire étudié par cette méthode contient probablement en très faible quantité un rayonnement secondaire dû au rayonnement secondaire produit par les rayons α à travers la couche active elle-même.

En terminant, je remercie bien sincèrement Mme Curie et M. Debierne pour le bienveillant intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

[Manuscrit reçu le 15 Juillet 1914.]

Condensateur variable modifié pour l'emploi avec l'électromètre à quadrants

Par HARRY CLARK

[Jefferson Physical Laboratory, Cambridge, Mass].

Dans l'emploi de l'électromètre à quadrants pour mesurer des courants très faibles, on obtient les meilleurs résultats en appliquant une méthode de compensation, c'est-à-dire que le courant à mesurer est neutralisé par un courant égal et de signe contraire produit de telle façon qu'on en peut calculer la valeur. L'électromètre n'est alors utilisé que comme appareil détecteur et ses quadrants demeurent toujours à un potentiel zéro.

Un tel courant peut aisément être produit soit par l'emploi d'un quartz piézo électrique, soit par un condensateur dont une armature est reliée à l'électromètre, tandis que le potentiel de l'autre est réglé d'une façon convenable. Dans la méthode du condensateur-étalon, on fait varier le potentiel entre des limites déterminées, la capacité demeurant constante. Dans la méthode du condensateur variable, le potentiel reste constant et on fait varier la capacité. Dans l'une et l'autre de ces méthodes, une quantité déterminée q d'électricité est fournie à l'électromètre dans le temps désiré et la valeur moyenne du courant est donnée par $\frac{q}{t}$, t étant le temps pendant lequel la compensation a lieu.

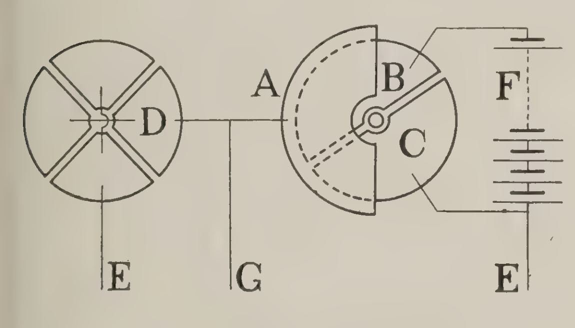


Fig. 1.

Pour faire une mesure, l'idéal serait de procéder de la façon suivante : le courant constant inconnu est dirigé sur les quadrants isolés de l'électromètre et au même instant on déclenche le chronomètre et la compensation commence. Le spot lumineux est maintenu au zéro par la manœuvre faite avec soin de l'appareil à compensation jusqu'à ce que la charge totale q (dont la valeur dépend des dimensions de l'appareil particulier employé) soit dépensée; à ce moment, on arrête le chronomètre.

Il est difficile pour l'observateur dont l'attention est fixée sur le spot de lumière de prévoir ce dernier instant. Il lui faut donc arrêter le chronomètre sans avoir été averti de la fin de la compensation. Comme il est difficile aussi de maintenir l'aiguille exactement au zéro, on ne saurait être sûr que les quadrants de l'électromètre étaient au potentiel zéro à cet instant précis.

En pratique, on obtient de bien meilleurs résultats avec moins de peine pour l'observateur en adoptant le procédé suivant, légèrement différent; le courant à mesurer est dirigé sur l'électromètre et on laisse le spot lumineux quitter sa position zéro. Quand il passe à une division convenable de l'échelle, à un centimètre par exemple de sa position de repos, on déclenche le chronomètre. On commence alors à compenser, on ramène le spot au zéro et on l'y maintient aussi bien que possible jusqu'à épuisement total de la charge compensatrice. Le spot repart alors du zéro, et au moment où il repasse à la division de déclenchement du chronomètre, on arrête le chronomètre. Les petites irrégularités dans le mouvement de l'aiguille dues à une manipulation non parfaite sont ainsi partiellement amorties et les instants de départ et d'arrêt du chronomètre sont bien définis.

Pour que les mesures ainsi faites soient exactes, il faut que le départ et l'arrêt du chronomètre soient retardés de la même quantité, ce qui ne peut se produire que lorsque la capacité de l'appareil a la même valeur à la fin de l'expérience et au commencement. Alors que cette condition est remplie avec le quartz piézo-électrique et le condensateur-étalon, il n'en est évidemment pas de même avec le condensateur variable ordinaire.

La méthode qui va être décrite supprime complètement cette difficulté. Elle consiste essentiellement dans l'emploi de deux condensateurs variables.

L'une des extrémités de chaque condensateur est reliée aux quadrants isolés de l'électromètre, tandis que les autres extrémités sont maintenues respectivement aux potentiels V et zéro. Le courant de compensation totale est produit en faisant varier la capacité du premier condensateur. Si l'on fait varier la capacité du second condensateur de telle façon que la somme des deux capacités reste constante, la sensibilité de l'appareil ne variera pas.

Employés par l'auteur, ces deux condensateurs

sont combinés en un seul appareil représenté schématiquement sur la figure 1.

Les plateaux fixes A servent d'armature commune aux deux capacités et sont reliés à l'électromètre D et à la source G du courant à mesurer. Les séries de plateaux mobiles demi-circulaires B et C, bien que

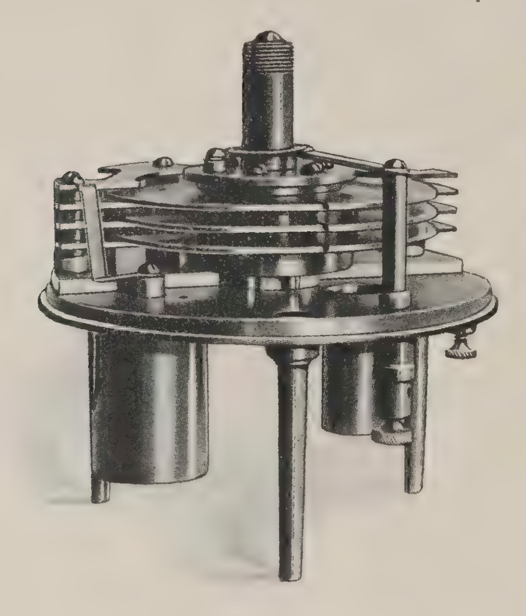


Fig. 2.

montées rigidement et solidaires dans leur mouvement de rotation, sont isolées l'une de l'autre. B est maintenue à un potentiel déterminé par une batterie F, tandis que C est reliée au sol.

Les détails de l'appareil sont les suivants : la série de plateaux fixes est constituée de deux paires de plateaux montés séparément et isolés à l'ambre. Au moyen d'une vis platinée on peut relier à l'électromètre les deux paires de plateaux ou une paire seulement, ce qui étend l'emploi de l'appareil. Les séries de plateaux mobiles sont reliées l'une à la pile et l'autre au sol par de petits ressorts en spirale. Toutes les parties métalliques, sauf l'axe central en acier sont de même métal, en laiton, afin de diminuer l'effet Volta, et les difficultés occasionnées par l'accumulation des charges sur les isolants sont à peu près évitées par le cloisonnement.

Les avantages de cette méthode modifiée du condensateur variable sont bien évidents. En comparaison du quartz piézo-électrique, l'appareil est moins coûteux, moins fragile, mieux isolé et moins sensible à l'humidité. On peut en faire varier à volonté l'étendue d'utilisation, et la manipulation est

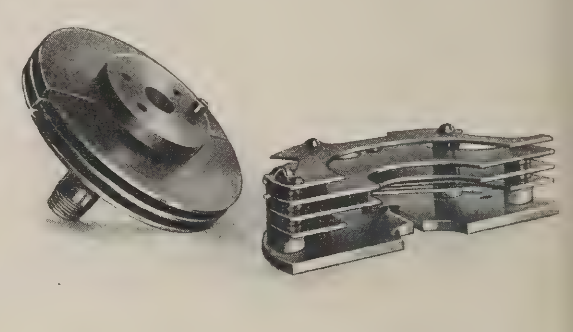


Fig. 3.

plus facile et moins fatigante pour l'observateur, surtout pour des expériences de longue durée.

La méthode du condensateur-étalon exige l'emploi d'un potentiomètre fonctionnant d'une façon à peu près continue sur une grande échelle de potentiels. De tels instruments consomment en général un courant appréciable et sont très difficiles à employer. Le condensateur variable consomme si peu de courant qu'on peut employer de très petites piles, par exemple des éléments de cadmium.

L'appareil décrit ici a été employé par l'auteur; il a donné des résultats concordants sans erreur supérieure à deux pour mille.

L'auteur désire remercier M. Jacques Danne, à Gif (Seine-et-Oise, France), dans le laboratoire duquel l'idée du condensateur variable modifié a été partiellement réalisée.

[Manuscrit reçu le 1er Septembre 1915.]

ANALYSES

Radioactivité

Les radio-éléments et leur classification. — (**Mme P. Curie**). — Dans les exposés généraux ayant pour objet la Radioactivité, l'intérêt est le plus souvent attiré par les manifestations d'ordre physique auxquelles donnent lieu les corps radioactifs. Certes, il est impossible de perdre de vue le fait que les phénomènes radioactifs ont conduit à la découverte d'éléments nouveaux, n particulier du radium dont l'individualité chimique ne saurait plus être contestée. On ne peut pas non plus éviter d'être frappé par le fait fondamental de la production d'hélium par les corps radioactifs, production qui nous offre pour la première fois l'exemple d'une transformation d'atome. Mais cette découverte, admise sans réserve par tous les savants qui s'occupent de radioactivité, n'a pas encore acquis les droits d'une certitude absolue chez tous les physiciens et surtout chez tous les chimistes. De plus,

même à ceux qui lui font crédit, elle apparaîtrait plutôt comme un fait isolé, tandis que l'ensemble des transformations radioactives conserve encore pour eux un caractère en quelque sorte irréel, procédant de l'interprétation ou de la spéculation ingénieuse, plutôt que d'une déduction fondée sur une base expérimentale solide.

Ainsi, alors que la connaissance des rayons du radium commence à être assez répandue et que leurs propriétés biologiques, par exemple, ont été si bien établies que, par suite de la demande des hôpitaux, une véritable crise se produit actuellement dans l'industrie du radium, l'importance profonde et fondamentale des phénomènes radioactifs en Chimie n'a pas encore été reconnue avec l'ampleur qu'elle comporte, ne s'est pas encore imposée aux esprits avec toute l'évidence dont elle porte cependant les caractères.

La raison en est facile à voir. Ce n'est pas la hardiesse qui aurait manqué, je crois, pour accepter les résultats nouveaux. D'ailleurs, les rêves de transformation d'atomes ont, à diverses époques, hanté de nombreux physiciens ou chimistes. Il faut plutôt convenir que la difficulté est dans le caractère déconcertant de la nouvelle chimie des corps radioactifs, cette chimie de l'Invisible qui semble tenir de la fantasmagorie, et où cependant aucun pas n'a été fait sans contrôle rigoureux et renouvelable à volonté.

La connexion entre la physique et la chimie est fort étroite, malgré la spécialisation de ces deux sciences, surtout de la dernière. La plupart des progrès importants en chimie ont été réalisés grâce à des idées ou découvertes du domaine de la physique. Il suffit de rappeler le rôle des hypothèses moléculaire et atomique, de la loi d'Avogadro, de l'analyse spectrale, des lois de symétrie. De même, c'est souvent au physicien qu'incombe la tâche d'élaborer la technique qui sera utilisée par le chimiste. La balance et le spectroscope ont ainsi été mis successivement au service des laboratoires de chimie. La technique de séparation des gaz de l'atmosphère se compose d'expériences de physique délicates. Les mesures optiques sont entrées en usage, et il commence à en être de même pour les mesures de magnétisme.

Il ne semble pas douteux que nous assistions, dans le cas de la radioactivité, à un exemple analogue. La découverte de cette nouvelle propriété de la matière, consistant en l'émission spontanée de radiations particulières, a permis de créer une technique d'investigation des atomes auxquels la propriété est essentiellement liée. Cette nouvelle technique utilise des appareils jusque-là réservés au physicien : l'électromètre y remplace le plus souvent la balance. Mais comme les résultats obtenus sont de la plus haute portée au point de vue de la chimie pure, il faut bien que celle-ci accueille les nouvelles idées directrices et qu'elle accorde aux nouvelles méthodes expérimentales la même confiance qu'à celles dont elle disposait jusqu'ici.

L'hypothèse d'après laquelle *la Radioactivité est une propriété atomique de la matière* [1] a permis d'établir une méthode de recherche d'éléments nouveaux basée sur cette propriété. Les premiers corps ainsi découverts par P. Curie et moi furent le polonium et le radium ; mais, dans la suite, de nombreux travaux conduisirent à envisager l'existence d'une trentaine d'éléments radioactifs et à établir de plus que ces éléments ne sont pas stables, mais éprouvent au cours du temps une destruction spontanée [2]. Le nombre grandissant de ces substances éphémères n'a pas été d'abord sans inspirer quelque inquiétude au sujet de leur nature. Mais les résultats continuant à se préciser de la manière la plus cohérente, l'inquiétude a fait place à une sécurité croissante. Les quantités d'éléments radioactifs qui entrent en jeu sont toujours très petites, sauf dans le cas de l'uranium et du thorium. Le radium, qui a pu être isolé à l'état de sel pur, fait l'objet d'une fabrication industrielle ; il est couramment manié par quantités qui n'atteignent généralement pas un gramme. Les autres corps radioactifs sont généralement présents en quantités beaucoup plus faibles encore, de l'ordre, dans bien des cas, d'une très petite fraction de milligramme (au-desssous du millionième, par exemple). Cependant, grâce au perfectionnement et à l'application systématique de méthodes de recherches convenables [1], nous pensons connaître les caractères chimiques principaux des éléments radioactifs, et il a été récemment possible de procéder à leur introduction dans le tableau de la classification périodique des éléments, dans lequel le radium avait, d'ailleurs, le premier facilement trouvé place, à la suite du travail qui a fixé son individualité chimique [2].

Il semble donc utile actuellement de faire une synthèse résumant nos connaissances sur la nature des atomes radioactifs. Tel est l'objet de cette conférence. Je me propose, en même temps, de montrer comment l'étude des corps radioactifs, jointe à d'autres recherches récentes, a permis d'acquérir quelques notions sur la structure des atomes, structure qui nous était totalement inconnue jusqu'à ces derniers temps.

Dans cet exposé, je supposerai connue, dans la plupart des points, la théorie des transformations radioactives et la nature des rayons émis par les corps radioactifs, ces deux sujets ayant été traités dans les Conférences de la Société de Physique de 1913 [3].

Le nombre des éléments connus avant la découverte de la radioactivité est d'environ 80. Tous ces éléments peuvent, comme on sait, être disposés par ordre de poids atomique croissant (Tableau I), en plusieurs rangées superposées formant le Tableau de Classification dite périodique de Mendeleeff. Dans chacune des huit colonnes du tableau, numérotées de 0 à 7, se trouvent réunis des éléments de même valence et de nature chimique analogue. La classification est loin d'offrir une harmonie parfaite, cependant elle réussit à mettre en évidence la parenté chimique des éléments et à prouver que celle-ci est déterminée par certaines lois générales encore inconnues. Les analogies deviennent plus visibles quand on fait alterner les termes d'une même colonne à partir du troisième rang, en les plaçant alternativement à droite et à gauche de manière à réaliser une bifurcation. Le déplacement d'une place dans l'ordre des poids atomiques croissants correspond, en général, au passage dans la colonne voisine, accompagné d'un changement de valence et de propriétés chimiques. Cependant les éléments dits « terres rares » jouent un rôle exceptionnel : ils ont des propriétés chimiques voisines, bien qu'ils se suivent, dans l'ordre des poids atomiques, dans l'intervalle compris entre le baryum et le tantale ; aussi les sépare-t-on généralement de l'ensemble du tableau. La colonne VIII a été formée avec des éléments dont la disposition est particulière ; ils sont rangés par groupes de 3, chaque groupe jouant en quelque sorte le rôle d'un élément unique, comme le groupe des terres rares.

De nombreuses places vides existaient encore dans le

1. Mme Curie. *C. R.*, 1898. *Revue générale des sciences*, janvier 1899.

2. Voir Conférence de M. Debierne, Société de Physique, *Recueil* de 1913.

1. Voir Mme Curie, *Journal de physique*, 1912. *Les Mesures en Radioactivité.*

2. Mme Curie, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1903.

3. Mme Curie, A. Debierne.

Tableau; en particulier les deux dernières rangées étaient très incomplètes. La dernière de toutes ne comprenait que l'uranium et le thorium, corps possédant les poids atomiques les plus élevés (238,5 et 232,4). De tous les éléments de l'ancien Tableau, ces deux éléments seuls ont été reconnus radioactifs. Leur rayonnement peu intense a pu longtemps échapper à l'observation, et c'est seulement après la découverte des rayons Roentgen que la recherche d'un phénomène analogue dans les corps phosphorescents conduisit Henri Becquerel à la découverte des rayons uraniques[1]. Deux ans après, la même propriété fut mise en évidence pour le thorium[2].

Parmi les places qui restaient vides dans le Tableau, plusieurs conviennent à des éléments radioactifs. En particulier, j'ai pu prouver par l'ensemble de mes travaux sur le radium que cet élément vient tout naturellement occuper la place libre de la dernière rangée, dans la colonne des métaux alcalinoterreux, comme homologue supérieur du baryum. Nous verrons que des conclusions extrêmement probables peuvent être obtenues relativement à d'autres corps radioactifs, bien que la démonstration n'ait pu être aussi absolue que dans le cas du radium. Non seulement le Tableau se trouve ainsi complété, mais de plus, la connaissance du mécanisme des transformations radioactives nous apparaît comme le premier fil conducteur, pour arriver à pénétrer le sens profond de la Classification des éléments.

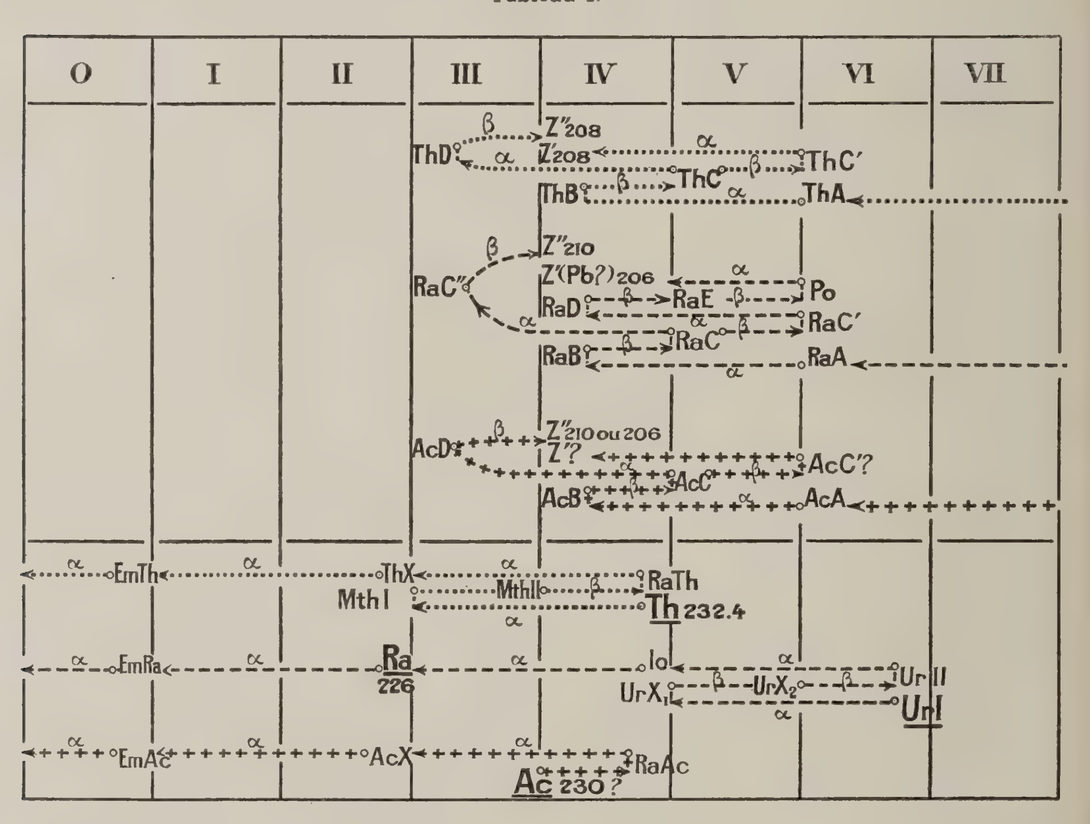
Avant de m'occuper des relations qui existent entre le Tableau des éléments et les éléments radioactifs nouveaux, j'envisagerai le classement possible de ces derniers. Un tel classement peut être entrepris de différentes manières.

1. H. Becquerel. *C. R.*, 1896.
2. Mme Curie, *C. R.*, 1898.

1° On peut, en premier lieu, accorder l'attention à la valeur de la *vie moyenne* des corps radioactifs. On sait qu'aucun de ces corps n'est stable, mais que chacun se détruit spontanément suivant la loi exponentielle bien connue. Bien que les différents atomes d'une substance radioactive simple puissent exister pendant des temps très variables de l'un à l'autre, il existe néanmoins pour chacune de ces substances une constante de temps fondamentale et parfaitement définie qui est la vie moyenne θ d'un grand nombre d'atomes de cette espèce. Au lieu de la vie moyenne θ, on utilise souvent une autre constante T qui lui est proportionnelle; c'est le temps nécessaire pour qu'une quantité quelconque de la substance considérée diminue de la moitié de sa valeur. Ce temps se nomme *période*. La vie moyenne et la période peuvent prendre des valeurs extrêmement différentes comme ordre de grandeur. La plus courte des périodes mesurées est 0,002 sec. (Actinium A). Les périodes les plus longues dont la connaissance approximative résulte de données indirectes mais méritant confiance, sont celles de l'uranium et du thorium (de l'ordre de 10^9 et 10^{10} ans).

Il est bien évident que la période d'une substance joue au point de vue pratique un rôle très important, et même à certains points de vue décisif. C'est elle qui détermine pour nous la possibilité de séparer une substance radioactive à l'état pur en quantité suffisante pour l'observation du spectre et la détermination du poids atomique. Une substance telle que l'uranium est pratiquement invariable et forme la majeure partie de certains minéraux. Mais les substances qui dérivent de l'uranium par transformation radioactive ont des périodes plus courtes et, conformément à la théorie, se trouvent présentes dans le même minerai en proportion pratiquement constante, proportionnelle à la période, la destruction spontanée étant compensée par la

Tableau I.



production continue à partir de la substance mère. Pour la plupart des corps, la réduction est considérable, de sorte que les corps radioactifs nouveaux ne sont présents dans les minerais d'urane et de thorium qu'en proportion minime. De plus, quand la substance recherchée est séparée de la substance mère, la destruction n'est plus compensée par la production et la quantité diminue d'autant plus vite que la période est plus courte. Pour ces deux raisons, quand la période descend au-dessous d'une certaine valeur, les difficultés de l'extraction et de la purification de la substance deviennent insurmontables. Ces difficultés varient, d'ailleurs, évidemment avec les propriétés chimiques de la substance.

A de nombreux points de vue, l'importance prépondérante sera donc réservée aux corps radioactifs de longue période. Tels sont l'uranium, le thorium, le radium, l'ionium, l'actinium et, dans une moindre mesure, le radium D, le mésothorium, le radiothorium, le polonium. Mais, d'autre part, la grandeur de la période n'apparaît pas jusqu'à présent comme liée à la nature chimique de l'élément et ne semble pas intervenir dans les analogies chimiques ; elle ne peut, actuellement au moins, être utilisée pour les expliquer.

2° Si l'on considère l'état physique des corps radioactifs, l'expérience montre qu'il en existe de solides et de gazeux. Il n'est pas possible d'affirmer qu'il n'y en a pas de liquides, mais comme il n'y a non plus aucune raison pour le supposer, cette considération peut être laissée de côté.

Les trois gaz radioactifs connus ont reçu le nom d'*émanations* radioactives. Ils sont produits par le radium, le thorium et l'actinium. Grâce à leur état, il est possible de les séparer de ces corps par simple aspiration du gaz qui les entoure. Cette circonstance a grandement facilité leur étude, bien que leurs périodes ne soient pas longues. Toutes sont considérées comme des gaz inertes, car il n'a pas été possible de les faire entrer en combinaison chimique. Toutes se condensent à basse température, par exemple à la température de l'air liquide, et ce phénomène de condensation a pu être utilisé pour la purification. Celle-ci a été réalisée pour l'émanation du radium dont la période est de 3,85 jours, tandis que les périodes des deux autres émanations sont de 53 secondes et 3,9 secondes seulement. Après le radium, l'émanation du radium est le corps pour lequel les résultats les plus définis ont été obtenus; on a pu faire l'étude complète du spectre, la mesure assez précise du volume de ce gaz en équilibre avec un gramme de radium (volume d'un *curie*), la détermination approchée des constantes critiques et de la température d'ébullition, la détermination du poids atomique par une méthode indirecte et même par voie de pesée directe (Rutherford, Debierne, Ramsay)[1].

L'apparition de gaz radioactifs dans la série des transformations du radium, du thorium et de l'actinium marque une sorte de coupure de grande importance pratique. Ces gaz pouvant être facilement extraits des substances mères, les produits solides de leur destruction spontanée, peuvent être recueillis à volonté sur des parois solides qui se trouvent en contact avec eux, exactement comme cela arriverait pour des poussières ou des gouttelettes ténues, en suspension dans un gaz. L'ensemble des produits de transformation d'une émanation constitue ce qu'on nomme son *dépôt actif*; celui-ci est composé de plusieurs substances distinctes.

3° Un mode de classement particulièrement intéressant au point de vue de la théorie des transformations radioactives consiste à grouper les éléments radioactifs en familles, par ordre de filiation. Ces familles sont au nombre de

Tableau II.

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 1,008	He 3,99	Li 6,94	Be 9,1	Bo 11,0	C 12,00	Az 14,01	O 16,00	F 19,0	
	Ne 20,2	Na 23,00	Mg 24,32	AL 27,1	Si 28,3	P 31,04	S 32,07	Cl 35,46	
	Ar 39,88	K 39,10	Ca 40,07	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,0	Cr 52,0	Mn 54,93	Fe 55,84 Co 58,97 N 58,68
		Cu 63,57	Zn 65,37	Ga 69,9	Ge 72,5	As 74,96	Se 79,2	Br 79,92	
	Kr 82,92	Rb 85,45	Sr 87,63	Yt 89,0	Zr 90,6	Nb 93,5	Mo 96,0	——	Ru 101,7 Rh 102,9 Pd 106,7
		Ag 107,88	Cd 112,40	In 114,8	Sn 119,0	Sb 120,2	Te 127,5	I 126,92	
	Xe 130,2	Cs 132,81	Ba 137,37	*La 139,0*	*Ce 140,25*	*Pr 140,3*	*Nd 144,3*	*Sa 150,4*	*Eu 152,0* *Gd 157,3*
Tb 159,2	*Dy 162,5*	*Er 167,7*	*Tm 168,5*	*Yb 172,0*	*Lu 174,0*	Ta 181,5	W 184,0	——	Os 190,9 Ir 193,1 Pt 195,2
		Au 197,2	Hg 200,6	Tl 204,0	Pb 207,1	Bi 208,0	Po 210.?		
	Em Ra 222.	——	Ra 226	Ac 230?	Th 232,4	UrX_2 234?	Ur 238,5		

1. Debierne, *Conférences de la Société de Physique*, 1913.

trois, les trois têtes de série étant l'uranium, le thorium et l'actinium. Il est cependant probable que le raccord de la famille de l'actinium avec celle de l'uranium ne manquera pas d'être réalisé, de même qu'il a déjà établi que la famille du radium dérive de l'uranium. Les trois familles ont été représentées dans le Tableau II. Pour chaque corps, on a indiqué la valeur de la période ainsi que le mode de rayonnement α, β et γ. Quand la période n'est connue qu'indirectement, le nombre est accompagné d'un point d'interrogation. Quand la transformation est multiple, ainsi que cela a lieu dans quelques cas, l'indication du rayonnement caractéristique est donnée séparément pour chaque branche.

L'examen du tableau fait ressortir l'analogie profonde qui existe dans la succession des transformations pour les trois familles. Cette analogie qui a clairement apparu dans l'existence de trois émanations, mais qui ensuite a été souvent troublée au cours des recherches par des découvertes de corps ou rayons nouveaux, a pu, chaque fois, être rétablie par un examen plus approfondi et paraît réellement fondamentale. A partir du terme gazeux, on voit le même mode d'évolution à quatre termes se répéter trois fois, les termes qui se correspondent étant caractérisés par des rayons de même espèce bien que les périodes soient différentes.

Cette analogie de rayonnement répond à une analogie dans la transformation de l'atome. Une émission de rayons α consiste en l'expulsion violente d'un atome d'hélium, accompagnée du recul de l'atome restant, lequel, en ce cas, acquiert une énergie cinétique suffisante pour pouvoir être recueilli à une certaine distance de la source, si la projection a lieu dans le vide (rayons α) ; la masse atomique de cet atome résultant est inférieure d'environ quatre unités à celle de l'atome qui a subi la transformation (He = 3,99).

L'émission de rayons β consiste en une expulsion d'électrons. La perte d'un électron n'entraîne pas pour l'atome un changement de masse appréciable. Cependant les propriétés de celui-ci se trouvent profondément modifiées. Il s'agit donc de l'émission d'un électron *essentiel* et non d'une émission d'électrons *périphériques*, comme dans le cas où l'atome est simplement ionisé. Je reviendrai encore sur ce point dans la suite.

Dans une transformation à rayons β la substance mère et l'élément dérivé peuvent être considérés comme offrant une *isomérie atomique* spéciale, analogue à une isomérie moléculaire.

L'expérience a montré que *les termes qui se correspondent par leur rayonnement ont aussi entre eux*, comme les émanations, *une analogie chimique* et doivent être considérés comme faisant partie d'un même groupe chimique.

Entre les termes qui précèdent les émanations, les mêmes analogies se manifestent, mais on manque encore de données pour établir toutes les correspondances. Aux deux termes RaC, ThC, une bifurcation se produit, la transformation ayant lieu pour ces corps de deux manières différentes. Il en est probablement de même pour l'actinium C et il est possible que la correspondance se retrouve au delà de ces bifurcations.

Examinons maintenant quelle est la source de nos renseignements sur la nature chimique des éléments radioactifs, et comment on a pu établir qu'à une position analogue dans la série des transformations radioactives correspond une analogie de propriétés chimiques.

Si l'on met à part l'uranium et le thorium dont l'étude chimique est antérieure à la découverte de la Radioactivité, on peut dire qu'en règle générale les éléments radioactifs ne peuvent être étudiés sans le secours des méthodes spéciales à cette science.

Une substance radioactive, présente en quantité trop faible pour être séparée et pesée, peut néanmoins posséder un rayonnement suffisamment intense pour être mesuré avec précision par la méthode électrométrique bien connue. Pour identifier une substance radioactive, l'on se base sur l'analyse de son rayonnement (rayons α simples ou complexes de divers parcours, rayons β et γ de diverses vitesses ou pouvoirs pénétrants), et sur la loi d'évolution de l'activité avec le temps. Ces deux modes de recherche convenablement appliqués conduisent à des résultats d'une sécurité et d'une régularité absolues ; ils permettent de décider si la substance est simple ou complexe. Dans le cas d'une substance simple, le rayonnement est proportionnel à la quantité et peut servir à la mesurer ; il en est encore de même pour certaines substances complexes si les conditions de mesures ont été convenablement choisies. On a ainsi le moyen de suivre une trace infinitésimale de matière radioactive noyée au sein d'autre matière, — et cela est tellement vrai que certaines opérations sont plus faciles avec les corps radioactifs qu'avec les corps inactifs. Ainsi, il est beaucoup plus aisé de suivre les progrès de la diffusion d'un gaz radioactif le long d'un tube étroit que d'en faire autant pour un gaz ordinaire.

La sensibilité des méthodes de mesures utilisées en radioactivité est très grande. Elle permet de doser des quantités de radium de l'ordre, par exemple, de 10^{-10} gramme ou des quantités d'émanation de l'ordre de 10^{-10} millimètre cube. Pour les corps à vie moyenne très brève, la sensibilité est encore considérablement plus grande. On peut calculer qu'une quantité de radium C de l'ordre de 10^{-16} gramme (soit environ 2 millions d'atomes de cette substance) produit dans un appareil de mesures un courant assez intense (de l'ordre de 10^{-11} ampère), comparable à celui que l'on obtient avec un disque étalon à oxyde d'urane de dimensions ordinaires (quelques centimètres de diamètre).

Il s'agit maintenant de savoir ce que l'on doit penser des propriétés chimiques des corps radioactifs. Quand, ayant fait l'hypothèse de l'existence d'éléments radioactifs nouveaux dans les minéraux d'urane, j'ai résolu de chercher à extraire ces corps par les procédés de l'analyse chimique en m'aidant de la mesure du rayonnement, faute d'autres indications j'ai supposé implicitement que les propriétés chimiques des éléments hypothétiques étaient bien existantes et je ne pensais pas que ces propriétés aient pu faire défaut, soit parce qu'il s'agissait d'éléments radioactifs, soit parce que ces éléments ne pouvaient être présents en quantité quelque peu notable. C'est en partant de cette conviction qu'a été établie la méthode de recherches qui nous a conduits, P. Curie et moi, à la découverte du radium et du polonium, et qui, généralisée et développée depuis, a permis de découvrir les autres radio-éléments. Au cours du travail, un corps radioactif, le radium, se séparait avec le baryum de tous les autres éléments présents en grand nombre, mais ne se séparait du baryum que par des cristallisations ou précipitations fractionnées. Nous en avons conclu, P. Curie et moi, que le radium avait une parenté étroite avec le baryum et cette opinion a été absolument vérifiée par mes travaux sur l'isolement de sels de radium purs et la détermination du poids atomique, ainsi que par les propriétés du radium métallique que j'ai isolé plus tard en collaboration avec M. Debierne. On a, de plus, trouvé que le spectre du radium est du même type que celui des métaux alcalinoterreux et que les sels de radium et de baryum sont isomorphes. Il était donc bien établi *que l'on avait pu juger de la nature chimique d'un élément pré-*

sent en proportion infinitésimale, d'après la manière dont cet élément se comportait en présence simultanée d'autres éléments variés.

On peut cependant affirmer que la quantité de radium qui se trouve dans les solutions de minerai d'urane est trop faible pour que ce corps, considéré isolément, puisse précipiter à l'état de sel insoluble. On ne peut guère envisager la possibilité de solubilités aussi faibles. Les réactions du radium se trouvent, dans le cas considéré, déterminées par la présence, en quantité suffisante, de l'élément baryum, de sorte qu'il y a *entraînement* de radium par le baryum. Il convient dès lors de se poser la question si une autre substance ne pourrait jouer le même rôle et induire l'expérimentateur en erreur. Cela est certainement possible, et l'on connaît des exemples tels que l'entraînement de fer avec le sulfate de baryum ou l'entraînement de diverses matières par le charbon. Ces phénomènes désignés sous le nom d'*adsorption* existent sans nul doute, et l'on doit en tenir compte, mais on peut, en général, les distinguer de l'entraînement par réelle analogie chimique, effet observé sur des substances susceptibles de cristalliser ensemble en toute proportion, cette faculté pouvant aller jusqu'à l'isomorphisme complet.

L'adsorption est un effet de surface que l'on peut empêcher en adjoignant à la substance présente à l'état de trace, une quantité suffisante de substance ayant avec elle une parenté chimique étroite, sur laquelle portera désormais l'entraînement. C'est ainsi que l'adsorption de l'uranium X par le charbon est empêchée par l'addition de thorium dont l'uranium X partage les propriétés chimiques. En effectuant des essais variés, on peut donc se rendre compte des caractères chimiques des substances radioactives, par le seul usage de réactions chimiques[1]. La tâche est d'autant plus aisée que les propriétés de l'élément considéré sont plus franches ; elles n'ont pas prêté à équivoque dans le cas du radium. Dans d'autres cas les difficultés ont été plus grandes et il a fallu plus d'expériences pour se faire une opinion (polonium, actinium). Les expériences qui méritent particulièrement confiance sont, dans tous les cas, celles qui comportent la cristallisation en commun des substances dont on compare les propriétés.

Bien que la méthode de réactions chimiques et de cristallisation puisse nous renseigner sur les propriétés chimiques des radioéléments, il est néanmoins fort heureux que les conclusions de cette méthode aient pu être confirmées récemment par une voie différente, empruntée à l'électrochimie.

On sait depuis assez longtemps que les éléments radioactifs peuvent, comme les éléments ordinaires, subir l'électrolyse ainsi qu'être déplacés de leurs solutions par des métaux convenablement choisis (Marckwald, v. Lerch.). Ces éléments, sauf les émanations, se comportent au point de vue électrochimique comme des métaux, et l'on a pu se rendre compte qu'ils affectent un caractère électrochimique défini. En particulier, les dépôts actifs des émanations radioactives peuvent être dissous dans les acides concentrés ou dilués, et de telles solutions on peut précipiter leurs constituants, d'une manière plus ou moins complète, sur des lames de métaux convenablement choisis plongées dans la solution.

Des recherches récentes ont permis de préciser le caractère électrochimique des corps radioactifs et de fixer leurs places dans la série de Volta[2]. L'expérience était faite en comparant les quantités de deux substances radioactives qui se déposent d'une solution commune sur une électrode ayant, par rapport à cette solution, un potentiel déterminé; on utilisait généralement une électrode de métal plongeant dans la solution d'un de ses sels. Les résultats obtenus ont permis de classer les éléments radioactifs conformément à leur caractère électro-chimique, et ont prouvé que les termes correspondants des familles radioactives se comportent à ce point de vue de la même manière. La série comprend des termes fortement oxydables, comme le radium, des termes très facilement réduits, comme le polonium, et des termes intermédiaires.

D'autres résultats intéressants ont été obtenus relativement à la *valence* des radio-éléments[1]. Celle-ci peut, comme on sait, être déduite de la formule de Nernst quand on connaît le coefficient de diffusion d'un électrolyte et les mobilités des deux ions qui le constituent. Quand la substance étudiée est mélangée en très petite proportion à un électrolyte de même anion, la valeur du cathion présent à l'état de traces se détermine plus simplement par la connaissance du rapport de son coefficient de diffusion D à sa mobilité K, la diffusion ayant lieu, en ce cas, de la même manière que pour un gaz, suivant la relation

$$\frac{D}{K} = \frac{RT}{nF}$$

où n est la valeur cherchée, $F = 96.500$ coulombs est la valeur du Faraday, R est la constante des gaz parfaits par molécule-gramme, et T la température absolue. Les substances radioactives se comportent, en général, d'une manière normale comme des électrolytes, en ce qui concerne la diffusion et le transport dans un champ électrique, bien que, dans certains cas, on ait aussi observé la tendance à la formation d'agrégats colloïdaux. Le coefficient de diffusion et la mobilité peuvent être déterminés facilement par des méthodes appropriées, dans lesquelles l'évaluation de la concentration de la matière et de son déplacement se font dans de bonnes conditions au moyen de mesures de radioactivité. On constate d'ailleurs que les coefficients de mobilité des ions radioactifs sont peu différents entre eux et restent compris entre les mêmes limites que ceux des ions métaux non actifs. Il en résulte que la valeur du coefficient de diffusion seule permet, en général, de déterminer la valence. On trouve que *les termes correspondants des familles de radio-éléments sont caractérisés par la même valence.* De plus, *cette valence est précisément la même que celle que l'on avait pu prévoir d'après l'étude des propriétés chimiques.*

Ainsi l'ensemble des données fournies par l'application des méthodes électrochimiques à l'étude des radioéléments, confirme d'une manière remarquable la conviction que ces éléments possèdent une individualité chimique bien définie et ne se distinguent pas, à ce point de vue, des éléments ordinaires. De plus, l'analogie entre les termes correspondants des familles radioactives apparaît encore plus frappante puisqu'il est prouvé qu'elle comprend leurs propriétés chimiques et électrochimiques aussi bien que leur rayonnement. On peut en conclure que toute classification rationnelle des radio-éléments, ne peut manquer d'être basée sur une analogie aussi profonde.

On conçoit que l'accumulation de données expérimentales cohérentes relatives à la nature des radio-éléments, ainsi que la manifestation de plus en plus évidente de régularités remarquables, aient fait naître le besoin de réaliser une synthèse permettant de classer ces éléments et de les rattacher à ceux précédemment connus. Cet effort a été fait indépendamment de plusieurs côtés, notamment par M. F. Soddy et par M. Fajans, et a conduit au même résul-

1. Voir M[me] Curie, *Traité de Radioactivité*, 1910 ; E. Soddy, *Chimie des Radioéléments.*

2. V. Hevesy, *Le Radium*, 1913.

1. V. Hevesy, *Phys. Zeit.*, 1913.

tat. *Il a été prouvé que les propriétés des radio-éléments permettent de les ranger dans le Tableau de la Classification des éléments d'une manière cohérente et logique.*

Cette belle généralisation a pu être réalisée grâce à un examen attentif qui a conduit à établir quelques propositions importantes que voici :

1° *Quand une transformation radioactive a lieu avec émission de rayons α, l'élément qui en résulte, et dont le poids atomique est de 4 unités inférieur à celui de la substance mère, est déplacé, par rapport à celle-ci, de deux colonnes, dans le sens des poids atomiques décroissants*, une colonne étant toujours sautée.

2° *Quand une transformation radioactive a lieu sans émission de rayons α, l'élément qui en résulte a le même poids atomique que la substance mère; il est déplacé, par rapport à celle-ci, d'une seule colonne, dans le sens des poids atomiques croissants.*

Cette règle s'applique aux transformations qui comportent l'émission de rayons β ou β et γ et à celles dites « sans rayons », lesquelles, d'ailleurs, sont probablement accompagnées d'une faible émission de rayons β.

On a aussi fait observer que dans une transformation à rayons α, l'élément produit est, en règle générale, plus électropositif que la substance mère, tandis que l'inverse se produit dans une transformation à rayons β (Fajans). La règle est applicable dans une même rangée, sans tenir compte des émanations.

Les règles indiquées ont été inspirées par des exemples simples. C'est ainsi que le radium, de poids atomique 226, dont la place dans le système périodique est connue dans la colonne 2 des métaux alcalino-terreux, perdant une particule α, donne naissance à l'émanation, gaz inerte de poids atomique 222, dont la place est indiquée dans la même rangée et dans la colonne 0 des gaz inertes. On raisonne de même quand le poids atomique n'a pas été déterminé mais que les propriétés chimiques et électrochimiques permettent de choisir la colonne qui convient à un élément. C'est ainsi que le radiothorium, corps analogue au thorium et ayant, par suite, sa place dans la colonne 4, perdant une particule α, donne naissance au thorium X, corps analogue au radium et devant, par suite, être placé dans la colonne 2. La règle relative aux rayons β a été trouvée par des raisonnements analogues. Les deux règles se sont montrées susceptibles d'une application générale aux transformations actuellement connues, si cependant on convient de ne pas tenir compte de la colonne 8, laquelle, d'ailleurs, joue un rôle spécial. Toutes les substances qui émettent des rayons α se trouvent dans les colonnes 0, 2, 4 et 6, de rang pair, tandis que les substances qui émettent des rayons β sont dans les colonnes 2 à 5. Les colonnes 1 et 7 ne conviennent à aucun des radio-éléments connus.

Il est important de remarquer que, d'après les règles indiquées, une transformation à rayons α correspond à une *diminution de valence de deux unités*, tandis qu'une transformation à rayons β correspond à une *augmentation de valence d'une unité*, si, toutefois, on convient de compter comme valence la principale valence positive (la valence négative étant le complément de celle-ci à 8), telle qu'elle est indiquée par le numéro de la colonne.

Les propositions (1) et (2) permettent de suivre le déplacement des éléments, lors de leurs transformations, dans le système de classification. Mais elles ne suffisent pas pour prouver que l'on peut assigner à tous les radio-éléments des places convenables. Pour cela, il faut y joindre une troisième proposition fondamentale :

3° *Les radio-éléments forment des groupes de corps de mêmes propriétés chimiques et électrochimiques, chaque groupe jouant dans le système le rôle d'un élément unique. La similitude des propriétés radioactives indique la réunion dans un même groupe, mais la réciproque n'est pas nécessairement exacte*, une substance pouvant repasser plus d'une fois par un groupe lors de son évolution.

L'idée de réunir les éléments par groupes pour faciliter leur classification n'est pas propre à la radiochimie. On a vu que de tels groupes existaient déjà dans le système (terres rares et groupes de la colonne 8). La généralisation de ce procédé permet de réduire le nombre de plus de 30 radio-éléments à 10 groupes qui se placent facilement dans les deux dernières rangées du système. Certains de ces groupes viennent occuper des places vides et représentent, par conséquent, des types chimiques nouveaux : tels sont les groupes du radium, des émanations, du polonium, de l'actinium et de l'uranium X_2. D'autres

Tableau III.

Famille Uranium-Radium			Famille Thorium			Famille Actinium		
Corps	Période	Groupe	Corps	Période	Groupe	Corps	Période	Groupe
UrI	5.10^9 a.	Ur						
↓α								
UrX1	25,6 j.	Th	Th	3.10^{10} a.	Th			
↓β			↓α					
UrX2	1.2 m.	Tl	MthI	5,5 a.	Ra			
↓β			↓?					
UrII	2.10^6 a.?	Ur	MthII	6.2 h.	Ac	Ac	?	Ac
↓α			↓βγ			↓?		
Io	2.10^5 a.?	Th	Rth	2.02 a.	Th	RaAc	19.5 j.	Th
↓α			↓α			↓α		
Ra	1750 a.	Ra	ThX	3.64 j.	Ra	AcX	11.4 j.	Ra
↓α			↓α			↓α		
EmRa	3.85 j.	EmRa	EmTh	53 sec.	EmRa	EmAc	3.9 sec.	EmRa
↓α			↓α			↓α		
RaA	3.0 m.	Po	ThA	0.14 sec.	Po?	AcA	0.002 sec.	Po?
↓α			↓α			↓α		
RaB	26.7 m.	Pb	ThB	10.6 h.	Pb	AcB	36.1 m.	Pb
↓β			↓β			↓β		
RaC	19.5 m.	Bi	ThC	55 m.	Bi	AcC	2.15 m.	Bi
↙α ↓βγ			α↙ ↘β			α↙ ↘β		
1,4 m RaC'' G. du Tl ↓β ? ; RaC'	10^{-6} sec.	Po?	3,1 m ThD G. du Tl ↓βγ ? ; ThC' ↓α ?	10^{-11} sec.?	Po	4.7 m AcD G. du Tl ↓βγ ? ; ?		
↓α								
RaD	16.5 a.	Pb						
↓β								
RaE	5.0 j.	Bi						
↓β								
Po	140 j.	Po						
↓α								
Pb?								

groupes viennent se joindre à l'uranium et au thorium ou à des éléments inactifs dont ils partagent les propriétés; ces derniers sont le thallium, le plomb et le bismuth.

Le Tableau II représente le système des éléments dans lequel les lacunes ont été complétées par des radio-éléments de type chimique nouveau, chaque groupe étant indiqué par son représentant le plus important.

Le Tableau III représente séparément les deux dernières rangées du système, avec l'énumération complète de tous les radio-éléments et avec l'indication des transformations radioactives pour les trois familles de radio-éléments. Les transformations ont été indiquées par des flèches, conformément aux règles indiquées plus haut.

Les poids atomiques ne sont connus exactement que pour l'uranium, le thorium, le radium et, avec une certitude un peu moindre, pour l'émanation du radium; pour les autres radio-éléments, les poids atomiques peuvent être calculés par la connaissance de la série des transformations. Les spectres sont connus pour l'uranium, le thorium, le radium et l'émanation du radium; de plus, une raie nouvelle a été observée avec certitude pour le polonium.

Voici la Classification des radio-éléments, par groupes de mêmes propriétés chimiques. Les groupes seront désignés par leurs représentants principaux qui sont, pour chaque groupe, les corps dont la vie moyenne est la plus longue. Les six premiers groupes appartiennent à la dernière rangée du système, les quatre suivants à l'avant-dernière. Dans le tableau II on a indiqué à côté de chaque radio-élément le groupe dont il fait partie.

I. *Groupe de l'uranium.* — Valence 6. Colonne 6.

Radio-éléments : Ur I et Ur II.

Corps type : uranium, désigné Ur I, de poids atomique 238,5.

L'existence de l'uranium II résulte d'observations faites sur le rayonnement de l'uranium, mais ce corps n'a pu être séparé de l'uranium I. Sa période a été évaluée indirectement, à l'aide d'une loi empirique qui relie la période d'une substance au parcours des rayons α qu'elle émet.

II. *Groupe du thorium.* — Valence 4. Colonne 4.

Radio-éléments : thorium, radiothorium, uranium X_1, uranium Y, ionium, radioactinium.

Corps type : thorium, poids atomique 232,4.

Le radiothorium est un dérivé du thorium (voir tableau II) qui n'a pu en être séparé, quand les deux corps sont mélangés, mais que l'on peut néanmoins obtenir indépendamment du thorium à partir du mésothorium, corps intermédiaire. Période environ deux ans.

L'uranium X_1 est un dérivé de l'uranium qui est entraîné par le thorium dans les réactions de celui-ci et ne peut plus ensuite en être séparé. L'uranium Y (non placé dans le système et dans le tableau II) accompagne l'uranium X_1 mais s'en distingue par sa vie moyenne et son rayonnement. Sa position dans la série des transformations n'est pas fixée; on l'envisage comme résultant d'une bifurcation dans la transformation de l'uranium I ou de l'uranium II.

L'ionium appartient à la famille de l'uranium bien que sa filiation n'ait pas été démontrée par l'expérience. Elle est prouvée par le fait que l'ionium est la substance mère produisant le radium, dont la provenance de l'uranium ne semble pas douteuse, les deux corps ayant dans leurs minéraux un rapport constant, conformément à la théorie des transformations radioactives. L'ionium est inséparable du thorium contenu dans les minerais d'urane. Sa période est probablement de l'ordre de 200.000 ans (d'après le parcours des rayons α). Il doit se trouver dans les minerais d'urane en proportion bien plus forte que le radium, mais n'a cependant pu être isolé. On n'a pas pu non plus observer le spectre de ce corps, bien que sa teneur dans les échantillons utilisés ait été estimée à 16 p. 100. Je reviendrai dans la suite sur ce point.

La radioactinium est un dérivé de l'actinium, ayant une période de dix-neuf jours et demi et possédant les propriétés chimiques du thorium, dont on ne peut l'obtenir séparé qu'en le laissant se produire à partir de l'actinium.

III. *Groupe de l'uranium X_2.* — Valence 5. Colonne 5.

Ce corps dont la période n'est que de 1,1 minute, constitue cependant un type chimique nouveau. Il a été découvert par M. Fajans, à la suite de prévisions formulées par M. Soddy et M. Fajans relativement à l'existence outre l'uranium I et l'uranium X d'un corps intermédiaire dans cette même place du système, avec des propriétés de l'homologue supérieur du tantale. Ce corps est aussi nommé *brevium* et permet de compléter la série de l'uranium, entre celui-ci et l'ionium.

IV. *Groupe du radium.* — Valence 2. Colonne 2.

Radio-éléments : radium, mésothorium I, thorium X, actinium X.

Corps type : radium, poids atomique 226, métal alcalino-terreux obtenu à l'état de sels très purs et à l'état métallique; décomposant énergiquement l'eau, conformément à son caractère électropositif. Seul élément radioactif nouveau, en quantité extrait des minerais appréciable, de l'ordre de quelques grammes. Les résultats obtenus pour ce corps ont fourni la base solide sur laquelle se trouvent édifiées la méthode de recherches qui a permis de trouver tous les radio-éléments et la théorie atomique de la radioactivité.

Le mésothorium I est le premier des dérivés du thorium dont il se sépare de la même manière que le radium, de sorte qu'il se trouve avec celui-ci quand le minerai traité contient du thorium, sans que l'on ait pu, jusqu'à présent, effectuer la séparation. Mais on peut aussi retirer le mésothorium de minerais de thorium ou des composés de thorium du commerce dans lesquels il a pu s'accumuler. Sa période est d'environ cinq ans et demi. Ce corps, accompagné du radiothorium qu'il produit et des dérivés de celui-ci, est utilisé de la même manière que le radium en radiothérapie et, pour cette raison, fait l'objet d'une fabrication industrielle. Son spectre n'est pas encore connu.

Le thorium X et l'actinium X sont les deux corps qui, au point de vue des transformations radioactives, jouent le même rôle que le radium, en ce sens qu'ils donnent directement naissance aux émanations correspondantes.

V. *Groupe des gaz.* — Valence 0. Colonne 0.

Radio-éléments : émanations du radium, du thorium, de l'actinium.

Corps type : Émanation du radium. Ce gaz a pu être isolé à l'état pur, bien que sa période ne soit que de 3,85 jours. La technique de sa séparation constitue une expérience de physique admirable. Son spectre est très complètement connu; son poids atomique, déterminé par la méthode d'effusion, est égal à 222. Sa température d'ébullition est — 65°, sa température critique — 104°, sa pression critique environ 60 atmosphères. Seule la méthode de pesée n'a encore pu atteindre ce corps régulièrement, sauf l'expérience isolée de MM. Ramsay et Gray qui ont confirmé la valeur du poids atomique en utilisant une microbalance ultrasensible.

On obtient couramment de petites bulles d'émanation pure au sein desquelles il n'est pas rare de voir éclater des décharges électriques spontanées. Si ces bulles sont à paroi mince, elles laissent passer les rayons α et, plongées dans l'eau, produisent la décomposition visible de celle-ci. On connaît pour l'émanation du radium le coefficient de solubilité dans l'eau et divers liquides et le coefficient de diffu-

sion dans divers gaz. Le volume de l'émanation en équilibre avec un gramme de radium est égal à 0,6 millimètre cube.

Les deux autres émanations ont des périodes beaucoup plus courtes et n'ont pu être isolées à l'état pur comme celle du radium.

VI. *Groupe de l'actinium.* — Valence 3. Colonne 3.

Radio-éléments : actinium, mésothorium II.

Corps type : actinium.

L'actinium est un corps radioactif de type nouveau, se rapprochant surtout de certains éléments du groupe des terres rares. Sa période est probablement de l'ordre de vingt ans. Il forme la tête de la famille de même nom, mais on a des raisons pour le considérer comme un dérivé de l'uranium dans une branche latérale de transformation, dont le point de départ n'est pas encore fixé. Si l'on examine les possibilités à ce point de vue, on trouve pour l'actinium un poids atomique de 226 ou de 230.

Le mésothorium II est le corps intermédiaire entre le mésothorium I et le radiothorium; ses propriétés sont celles de l'actinium.

VII. *Groupe du polonium.* — Valence 6. Colonne 6.

Radio-éléments : polonium, radium A, thorium A, actinium A, radium C′, thorium C′

Corps type : polonium, poids atomique supposé 210.

Le polonium est le premier des éléments radioactifs nouveaux qui ait été découvert, il représente un type chimique nouveau. Sa période est d'environ cent quarante jours, et l'on peut calculer que la quantité de polonium dans les minerais d'urane est environ 5.000 fois plus petite que celle du radium. Aussi n'a-t-il pas encore été possible de déterminer le poids atomique du polonium; mais il a été possible de déterminer une raie assez forte de son spectre; cette raie disparaît en même temps que le polonium se détruit[1].

Le polonium est le dernier terme actif de l'évolution du radium et peut être facilement obtenu à partir du terme intermédiaire radium D ou radioplomb. Le polonium se rapproche par ses propriétés du bismuth et du tellure, il a finalement été classé comme l'homologue supérieur de ce dernier.

Les trois corps A sont les premiers termes des dépôts actifs résultant de la transformation des émanations. Parmi ces corps, seul le radium A a pu être étudié, les deux autres ayant des périodes trop courtes. Les propriétés chimiques du radium A ont été attribuées par extension au thorium A et à l'actinium A.

Les corps C′ sont les dérivés hypothétiques du radium C et du thorium C qui émettent des rayons α de très long parcours et doivent avoir, conformément à ce fait, une vie extrêmement brève. Un corps analogue existe probablement dans la série de l'actinium.

VIII. *Groupe du bismuth.* — Valence 5. Colonne 5.

Radio-éléments : radium E, radium C, thorium C, actinium C.

Corps type : bismuth (inactif), poids atomique 208.

Les radio-éléments de ce groupe n'apportent pas de type nouveau, et leur représentant chimique est un élément inactif, le bismuth, dont ils ont les propriétés.

Le radium E est le parent direct du polonium. Les corps C sont les termes des familles de radioéléments qui subissent la transformation multiple, suivant deux modes différents. Ce fait a été établi pour le radium C et le thorium C et doit probablement exister pour l'actinium C.

IX. *Groupe du thallium.* — Valence. 3 Colonne 3.

Radio-éléments : radium C″, thorium D, actinium D.

Corps type : thallium (inactif), poids atomique 204.

Les radio-éléments de ce groupe ont les propriétés du thallium. L'un d'eux, le radium C″, forme une branche très peu importante de la transformation double du radium C. Les deux autres sont les éléments correspondants dans les familles du thorium et de l'actinium (ce qui n'est pas indiqué, en ce cas, par la notation restée en usage depuis une époque où la nature de la transformation n'était pas bien connue).

Le thorium D correspond à la transformation de 35 p. 100 des atomes de thorium C, tandis que 65 p. 100 de ces atomes se transforment en thorium C′. L'actinium D correspond en apparence à la transformation de la totalité des atomes de l'actinium C.

X. *Groupe du plomb.* — Valence 4. Colonne 4.

Radio-éléments : Radium B, thorium B, actinium B et radium D.

Corps type : plomb, poids atomique 207,1.

Les radio-éléments de ce groupe ont les propriétés de l'élément inactif plomb et ne contiennent pas de type nouveau. Les trois premiers font partie des dépôts actifs à la suite des corps A, leurs périodes sont assez courtes. Le radium D, au contraire, qui dérive du radium B par l'intermédiaire du radium C et C′, a une période de seize ans environ et peut, pour cette raison, s'accumuler dans les minerais d'urane; on l'en extrait avec le plomb dont il n'a pu être séparé. Il constitue une source de polonium. On le nomme aussi *radioplomb*.

En dehors des corps indiqués, on doit prévoir encore la présence dans le groupe X de quelques autres éléments. Il s'agit des produits inactifs avec lesquels se terminent les séries des transformations radioactives.

Si l'on applique les règles exposées plus haut d'une part au polonium et au thorium C′ qui émettent des rayons α, d'autre part au radium C″, au thorium D et à l'actinium D qui émettent des rayons β et γ, on trouve que, dans tous les cas, les éléments obtenus lors de ces transformations appartiennent au groupe du plomb. S'il existe un actinium C′ à rayons α, son dérivé serait également de ce groupe. De sorte que, pour chaque famille, les deux bifurcations amènent à des corps Z′ et Z″ qui sont tous de la nature du plomb. Si l'on calcule les poids atomiques de ces corps, on trouve que dans la famille de l'actinium les termes Z′ et Z″ ont le même poids atomique 210 ou 206 (suivant que celui de l'actinium est 230 au 226); dans la famille du thorium, on trouve pour Z′ et Z″ le poids atomique de 208; dans la famille de l'uranium, on trouve pour Z′ un poids atomique de 206 et pour Z″, 210. D'après une ancienne hypothèse de M. Rutherford, le polonium se transforme en plomb, et l'expérience, très difficile il est vrai, semble confirmer cette manière de voir. Mais le raisonnement qui précède montre que l'on peut prévoir non pas un, mais six corps de l'espèce plomb, de provenance analogue, se réduisant à trois, si ceux de même poids atomique se confondent. M. Soddy et M. Fajans ont émis l'hypothèse que le plomb ordinaire est un mélange de corps Z de poids atomiques différents. Ils suggèrent aussi qu'il pourrait en être de même pour les autres éléments inactifs du Système.

Ces deux savants ont édifié indépendamment des théories très semblables relatives aux groupes de corps de même espèce occupant la même place dans le Système, bien que leur poids atomiques puissent différer de plusieurs unités. Se basant sur l'insuccès des tentatives réalisées jusqu'ici pour séparer les corps d'un groupe, ils posent en principe qu'une telle séparation est impossible et admettent que les éléments « non séparables » ont exactement les mêmes propriétés chimiques et le même spectre. Cette dernière conclusion résulte des examens du spectre de thorium à

1. Mme Curie et A. Debierne.

fort pourcentage d'ionium, où les lignes du thorium seules étaient observées.

On peut penser que de telles conclusions ne sont pas absolues, et qu'il n'est pas très vraisemblable que des éléments du même groupe, mais de poids atomique différent, puissent avoir *identiquement* les mêmes propriétés et le même spectre. Si l'on considère que les deux corps isomorphes baryum et radium dont les poids atomiques sont pourtant très différents (137 et 206) ne se séparent que par des cristallisations nombreuses, on conçoit facilement que la séparation puisse être très difficile quand on a de très petites quantités de corps semblables ayant des poids atomiques très voisins. Mais il n'en résulte pas que cette séparation soit rigoureusement impossible, elle est peut-être seulement extrêmement difficile. On pourrait supposer de même que les spectres de deux éléments d'un même groupe ne diffèrent que par un faible déplacement des raies homologues [1].

Quoi qu'il en soit, les corps « non séparables » offrent un exemple curieux de groupes analogues à ceux qui existaient déjà dans le système (terres rares, groupes de la colonne 8), mais présentant des liaisons bien plus étroites. Ils peuvent aussi recevoir une utilisation pratique en chimie. Tout radioélément peut servir comme indicateur d'une sensibilité extrême pour diverses opérations effectuées avec l'élément inactif dont il est « inséparable ».

En dehors des corps Z, il existe, comme on sait, un autre produit inactif des transformations radioactives. Ce produit est l'hélium, qui résulte de toutes les émissions de rayons α. Ce gaz est produit régulièrement par le radium (en équilibre avec l'émanation et les dérivés de celle-ci), à raison de 160 millimètres cubes par an et gramme de radium. Il est aussi produit par le polonium, et des expériences récentes ont montré que cette production, pour une quantité de polonium déterminée, est très exactement proportionnelle au nombre d'atomes transformés, calculé d'après la loi de destruction spontanée. Ces expériences prouvent, une fois de plus, combien le phénomène est sûr et digne de confiance.

On ne saurait évidemment affirmer que le schéma de classement des radioéléments n'ait plus à subir de modification; mais on est en droit de penser que les résultats essentiels dont il est l'expression resteront conservés.

Il nous reste à examiner les conséquences des nouvelles notions apportées par l'étude des radioéléments, au point de vue de l'ensemble du système et au point de vue de la structure atomique.

L'introduction des radioéléments dans le système est une preuve que des transformations du genre de celles que nous révèlent les phénomènes radioactifs sont la raison d'être et la base du système de signification jusqu'ici inaccessible. Ces transformations ont pu avoir lieu jadis, elles ont peut-être encore lieu dans des conditions où nous ne savons pas les observer. On constate que, dans la suite d'une transformation, un élément peut éprouver des déplacements qui le font passer par diverses colonnes, avec la possibilité de repasser plusieurs fois par la même, avec des propriétés analogues.

Nous savons encore fort peu de choses sur la structure des atomes. Les spéculations récentes à ce sujet ont plutôt encore un caractère de réflexions générales. Cependant quelques résultats peuvent être retenus.

Ainsi qu'il a déjà été fréquemment observé, la relation très particulière de l'hélium avec les radioéléments nous conduit à admettre que l'atome d'hélium est un sous-atome dont sont formés les éléments. Nous sommes ainsi ramenés, sous une forme nouvelle, à l'ancienne hypothèse de Proust. Le rôle de l'hydrogène reste encore inconnu: il paraît cependant à peu près certain que si l'affirmation précédente est exacte pour l'hélium, elle doit l'être aussi pour l'hydrogène.

L'évolution des théories électromagnétiques a permis de prévoir que les écarts des poids atomiques de nombres entiers pourront être expliqués par les échanges d'énergie interne, accompagnés de variation de masse, qui ont lieu lors de la formation d'atomes à partir de leurs constituants simples [1] (tels que l'hydrogène ou l'hélium). Si on ne tient pas compte de ces écarts, on constate que les poids des atomes légers sont fréquemment des multiples de 4; ces atomes pourraient donc être des groupements d'atomes d'hélium tandis que les autres seraient formés avec le secours de l'hydrogène.

Des raisons très sérieuses nous obligent à admettre que les atomes contiennent des électrons qui font partie de leur constitution. M. J.-J. Thomson a été conduit à admettre que ces électrons sont disposés en anneaux autour d'un noyau central chargé positivement[2]. M. Rutherford, se basant sur l'étude de la dispersion de rayons α, a conclu que ce noyau positif doit être de dimensions extrêmement restreintes, de sorte qu'il se présente presque comme une charge positive ponctuelle entourée à une certaine distance d'une distribution d'électrons, laquelle détermine ce que nous considérons comme le diamètre [3].

D'autre part, me basant sur le caractère atomique des phénomènes radioactifs, j'ai, il y a plusieurs années déjà, insisté sur ce fait que l'on doit admettre dans les atomes la présence de deux espèces d'électrons : les électrons *périphériques* qui interviennent dans les relations de l'atome avec l'extérieur et sont utilisés pour l'émission de rayonnement, pour la conduction électrique dans les métaux ou gaz ionisés et pour les échanges thermiques, et les électrons *essentiels*, ayant une liaison beaucoup plus profonde et ne se manifestant que dans l'émission de rayons β [4]. La différence fondamentale entre les deux catégories consiste en ceci qu'un atome peut perdre un ou plusieurs électrons périphériques sans changer de nature, tandis que l'émission d'un rayon β entraîne la transformation de l'édifice atomique. Les électrons essentiels ne peuvent donc venir que du noyau. Cette même manière de voir a été exprimée plus récemment de divers côtés [5].

Nous avons donc à envisager un noyau central très petit formé d'éléments d'électricité positive et d'électrons, et entouré à une certaine distance par un ou plusieurs anneaux d'électrons périphériques. Il semble raisonnable de supposer que c'est l'anneau extérieur qui intervient pour déterminer la valence. M. J.-J. Thomson suppose, par exemple, que la valence positive est représentée par le nombre des électrons de cet anneau, toujours inférieur à 8, tandis que la valence négative est le complément de ce nombre à 8 [6].

On conçoit que l'on puisse expliquer ainsi le changement de valence dans les transformations radioactives. Quand un atome perd une particule α qui représente deux éléments

1. D'après des expériences récentes (Rutherford et Audrade), les spectres du radium B et du plomb semblent confondus, au moins dans la région de longueurs d'ondes qui correspond aux rayons Roentgen.

1. Langevin. *Conférences de la Société de Physique*, 1913.
2. J.-J. Thomson. *Phil. Mag.*, 1904.
3. Rutherford. *Phil. Mag.*, 1911.
4. Mme Curie. *Réunion de Bruxelles*, 1911.
5. Soddy. *Chimie des radioéléments*, 1914. N. Bohr, Phil., mars 1913.
6. J.-J. Thomson. *Réunion de Bruxelles*, 1913.

de charge positive, cet atome, pour rester neutre au total, doit perdre, comme compensation, deux électrons périphériques, et sa valence positive diminue de deux unités. De même quand un électron essentiel (rayon β) est émis par le noyau, l'atome s'adjoint un électron périphérique et sa valence positive augmente d'une unité. Il est vrai qu'on pourrait objecter contre ce raisonnement que, dans les transformations à rayons α les atomes résultants ne sont pas neutres, mais ont une charge positive; l'expérience montre cependant que, dans un vide très parfait, la charge observée tend à disparaître; elle n'est donc pas due à un phénomène primordial, mais à des phénomènes qui suivent la transformation et se trouvent déterminés par la présence de gaz [1].

Je n'insisterai pas ici sur les difficultés que soulève la structure des atomes au point de vue de la loi exponentielle des transformations radioactives. Elles ont été traitées dans d'autres circonstances et M. Debierne a fait à ce sujet une hypothèse de grand intérêt[2]. Je terminerai par la conclusion qui me semble résulter de tout ce qui précède.

La chimie des radioéléments ou radiochimie, jointe à l'étude des transformations radioactives est la *Science de la structure des atomes et de leurs relations génétiques.* Ainsi les radioéléments nous ouvrent un monde jusqu'ici mystérieux; nous ne pouvons encore que l'entrevoir, mais il est légitime d'en prédire la révélation magnifique.

Les éléments radioactifs et le système périodique. — Fajans (K.) [*Die Naturwissenschaften*, **18** et **19** (1914) Berlin]. — Exposé d'ensemble des idées les plus modernes sur les rapports chimiques des corps radioactifs entre eux et avec les éléments communs. L. Bloch.

Quelques expériences à propos de la question de l'origine de l'actinium. — Göhring (O.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 642]. — En prenant pour guides les idées de Soddy et Fajans, M. Göhring a recherché si l'on pouvait trouver la substance mère de l'actinium dans l'ionium, dans l'uranium Y, et dans la pechblende. Les résultats ont été négatifs. L. Bloch.

Sur les produits finaux des séries radioactives. — Fajans (K.) [*Sitzb. d. Akad. d. Wiss.*, Heidelberg, 16 mai 1914]. — Rappel des considérations théoriques qui permettent de penser que les plombs d'origine différente doivent avoir des poids atomiques différents. Origine des échantillons de plomb destinés par l'auteur aux déterminations du poids atomique. Résultats des déterminations de poids atomique du plomb faites à la suggestion de l'auteur par M. Lembert au laboratoire de W. Richards. Ces déterminations ont donné des écarts de poids atomique qui s'expliquent assez bien par la théorie. On peut s'étonner de ne pas voir cité dans ce Mémoire le travail fondamental de M. Hönigschmid sur le même sujet. L. Bloch.

Les transformations dans le dépôt actif de l'actinium. — Marsden (E.) et Perkins (P.) [*Jahrb. d. Radioak. Elektr.*, **11** (1914) 211-226]. — Par analogie avec les familles du radium et du thorium, on a pensé que l'actinium C devait lui aussi donner lieu à une bifurcation. On a recherché si, parmi les rayons α de l'actinium C, il n'y en aurait pas qui aient un parcours supérieur à celui de 5 cm. 4 et un examen attentif par la méthode des scintillations a montré qu'en effet, dans une proportion de 0,15 %, l'actinium C émet un second faisceau de rayons α dont le parcours est 6 cm. 4. Le schéma qui s'en suit pour la famille de l'actinium est celui-ci :

α (5,7) — α (6,5) — β,γ — α (5,4) — βγ
Act. Em ⟶ Act. A ⟶ Act. B ⟶ Act. C ↗ Act. D ⟶ ?
α(614)
β (?) ↘ Act. C ⟶ ?

Les courbes de Bragg obtenues avec l'actinium C n'ont pas redonné les anomalies signalées par Mlle Blanquies et ne permettent pas de conclure à de nouvelles anomalies du rayonnement α de l'actinium C. L. Bloch.

1. Wertenstein, travail non publié.
2. Debierne *Conférences de la Société de Physique*, 1913.

Électronique

Potentiels de décharge pour de très faibles distances. — Carter (E.) [*Phys Rev.*, **3** (1914) 453-457]. — L'auteur se propose de voir ce que devient la loi de Paschen (proportionnalité du potentiel de décharge au produit *pd* de la pression du gaz par la distance des électrodes) pour des distances de l'ordre de quelques longueurs d'onde de la lumière du sodium, d'étudier l'influence de gaz occlus dans les électrodes, d'apporter quelque lumière aux questions du contact électrique entre métaux, et de l'expulsion d'électrons par les métaux.

On a transformé un interféromètre de Chamberlain de façon que, au moyen d'une vis séparée et d'un disque flexible de cuivre, deux électrodes d'iridium, d'environ 1 mm de diamètre, l'une pointue et l'autre plane, puissent être mises en contact, puis séparées dans le vide. A l'aide d'un contact additionnel d'iridium à l'extérieur du tube, la distance des électrodes pouvait être mesurée en longueurs d'onde. Les électrodes étaient contenues dans un tube de verre d'environ 2 cm de longueur et 2 cm de diamètre. La décharge pouvait être observée au moyen d'un microscope à faible grossissement. Électromètre de Braun. Voltages de 0 à 4000 volts. Résistance de 10^7 ohms dans le circuit (graphite). Pression inférieure à 0,0001 mm.

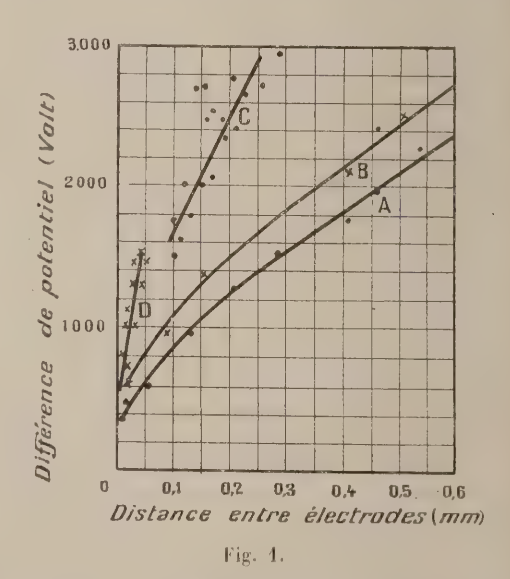


Fig. 1.

Après évacuation du tube, on observe d'abord des étincelles blanc bleuâtre, passant plutôt facilement et très irrégulièrement; elles semblent résulter d'émissions brusques de gaz occlus par les électrodes. En maintenant le vide, la fréquence de ces étincelles diminue; la décharge commence par une faible lueur sur une ou sur les deux électrodes, lueur qui devient plus brillante en approchant les

électrodes l'une de l'autre; et souvent, après avoir maintenu le vide longtemps, les deux lueurs se mélangent simplement l'une à l'autre, sans un brusque éclairement intense du champ, et disparaissent au contact. En supprimant la résistance de graphite, on voit, juste avant le contact, se produire de très brillantes étincelles, certainement dues à la vapeur du métal. Le courant observé pendant ces phénomènes était assez bien défini et à peu près proportionnel au voltage utilisé.

Les courbes ci-jointes (fig. 1) représentent la relation entre la distance des électrodes, (en abscisses, comptée en millimètres) et le potentiel nécessaire pour l'apparition de la lueur (en ordonnées, en volts). La courbe A a été obtenue aussitôt après l'évacuation du tube; la courbe B un jour plus tard. C représente des expériences après enlèvement des gaz occlus; D après enlèvement le plus complet possible des gaz occlus.

Les résultats montrent un minimum de potentiel de décharge pour environ 300 volts. Comme les phénomènes sont très irréguliers et paraissent dépendre des conditions où se trouvent les électrodes plutôt que de l'état exact du vide environnant, il est probable que la décharge se produit réellement dans un gaz de densité considérablement plus grande que ne l'indique l'état du vide. Le gaz paraît surtout adhérer à la surface des électrodes. Il est donc pour le moment impossible de rien dire en ce qui concerne la loi de Paschen. Il faudrait utiliser des électrodes de tungstène, que l'on peut débarrasser plus facilement et plus complètement de gaz occlus. Les faits observés ici sont cependant assez curieux et intéressants.

L. Brüninghaus.

Photographies de rayons rétrogrades provenant soit d'une cathode froide, soit d'une cathode incandescente de Wenhelt. — Smith (O. H.) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 503-504]. — 1° *Cathode froide.* Les photographies montrent très nettement les trois sortes de particules : l'électron, la particule de grosseur atomique chargée négativement et la particule de grosseur atomique chargée positivement.

2° *Cathode de Wenhelt.* — Les ions lourds n'ont pas assez de vitesse pour impressionner la plaque. On les fait donc passer au préalable dans un champ accélérateur. Pour un sens convenable de ce champ, on observe des électrons et des ions lourds négatifs. Les ions positifs apparaissent en renversant le champ.

L. Brüninghaus.

Chute de pression dans les tubes à décharge sous l'action d'un champ magnétique transversal. — Sirk (H.) [*Ann. d. Phys.*, **44** (1915) 437-464]. — La théorie prévoit qu'un champ magnétique H doit produire dans un tube à vide parcouru par le courant i une différence de pression dans le sens prévu par la règle d'Ampère et dont la valeur est Hi par centimètre. Cet effet, qui avait été recherché sans succès par Goldstein, a été mis en évidence ici. La théorie se vérifie quantitativement.

L. Bloch.

Nouvelles experiences avec l'hélium liquide. I. L'effet Hall, et le changement magnétique de la résistance à basse température. — IX. L'apparition de la résistance galvanique dans les supra-conducteurs, qui sont introduits dans un champ magnétique, pour une valeur critique du champ. — Kamerlingh Onnes (H.) [*Proc. Roy. Acad. Amsterdam*, **16** (1914) 987-992]. — L'auteur avait déjà admis la possibilité du fait que, dans les supra-conducteurs, la résistance résulte de l'action du champ magnétique dû au courant lui-même sur le circuit qu'il traverse. Il y avait, cependant, des raisons de penser que la résistance engendrée de ce fait devait être très petite. Ainsi, une bobine de 1000 tours en fil de plomb contenue dans un volume de 1 cm³ environ restait à l'état de supra-conducteur, même traversée par un courant de 0,8 ampère,

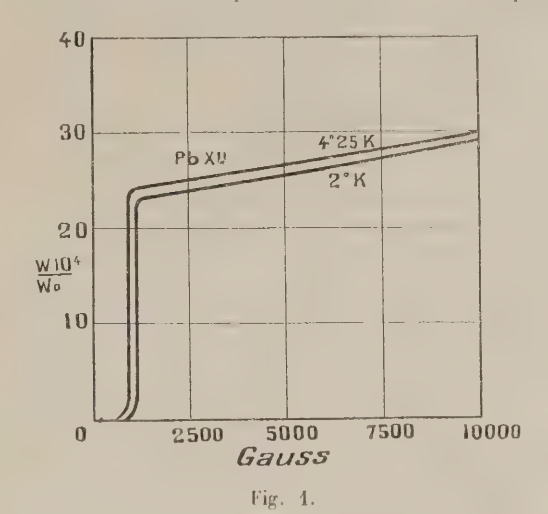


Fig. 1.

quoique le champ atteigne alors plusieurs centaines de gauss.

La bobine de plomb d'une communication antérieure, (n° 133, table XII) était placée dans le cryostat à hélium liquide, de façon que le plan des spires coïncide avec les lignes de force du champ magnétique. Ce dernier agit par suite sur le conducteur en partie transversalement (portion des spires normales au champ magnétique), en partie

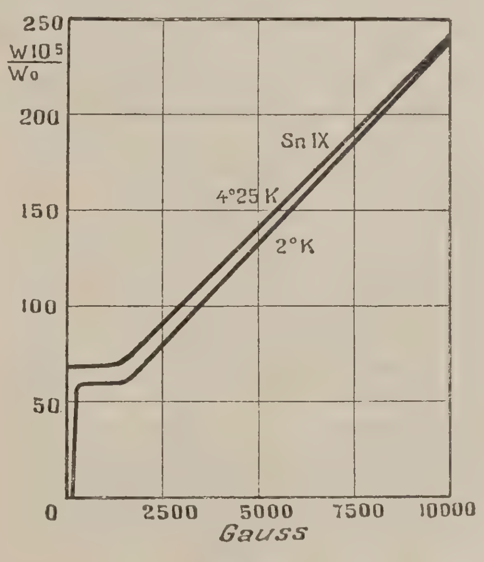


Fig. 2.

longitudinalement (portion des spires tangentes aux lignes de force magnétique).

On s'assura d'abord que la bobine était à l'état de supraconducteur au point d'ébullition de l'hélium; ensuite qu'elle restait supra-conductrice quand un courant de 0,4 amp. la traverse; le champ exercé sur la bobine par son propre courant était alors déjà notable (une aiguille aimantée oscillait bien au voisinage dans le sens et avec la vitesse prévus).

Le champ magnétique était alors appliqué. Avec un champ de 10 kilogauss une résistance considérable se manifestait; elle était légèrement plus faible pour 5 kilogauss. L'accroissement de la résistance des supra-conducteurs par les champs magnétiques intenses est donc à coup sûr hors de proportion avec celui produit par les résistances plus faibles. On s'est rendu compte par la suite que la résistance prend brusquement des valeurs notables entre 500 et 700 gauss. Le diagramme de la figure 1 donne d'ailleurs les résultats d'ensemble des mesures ultérieurement faites (la résistance y est comptée en unités arbitraires). Ces courbes, qui montrent bien le changement soudain de résistance sous l'action du champ, sont tout à fait analogues aux courbes qui lient la résistance à la température (voir les mémoires antérieurs). On voit aussi qu'un champ plus élevé est nécessaire lorsque la température est plus basse (2° et 4°,25 absolus), pour produire un accroissement donné de la résistance. Au delà du point initial, les courbes ont exactement la même allure (sont même sensiblement parallèles).

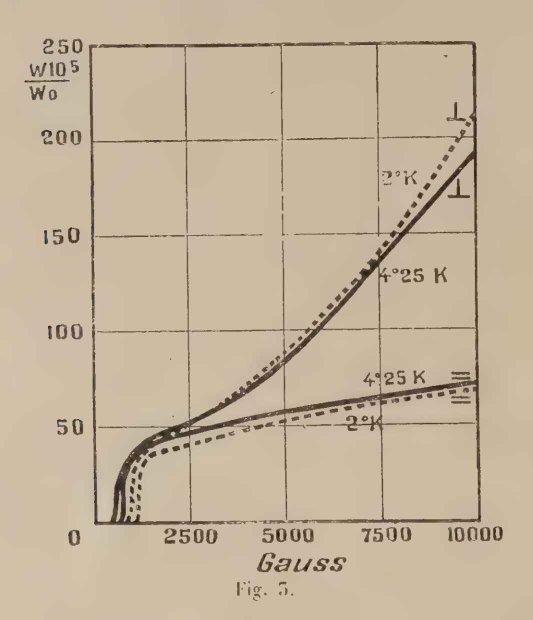


Fig. 3.

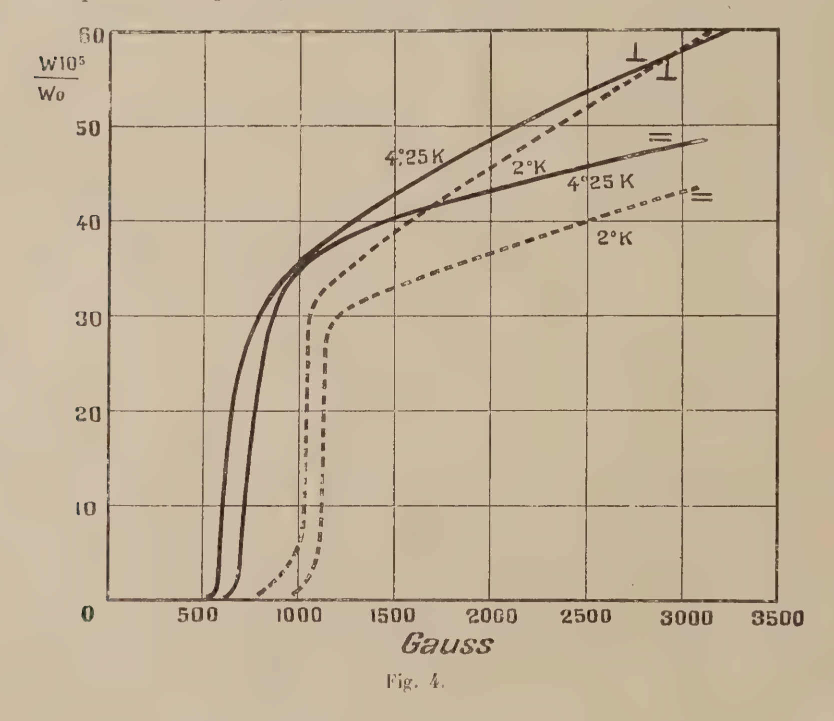


Fig. 4.

La bobine d'étain de la communication 133, table IX, fut soumise aux mêmes expériences. Avec cette dernière, nous avons encore un résultat dans lequel les effets longitudinal et transversal sont combinés. Comme le montre la figure 2, l'étain est, à 4°,25, encore à l'état de conductivité ordinaire; la résistance décroît avec le champ pour devenir constante à partir d'environ 200 gauss.

A 2° absolus, nous trouvons, comme avec le plomb, un changement brusque et ici la valeur critique est d'environ 200 gauss.

Obervations séparées des effets longitudinal et transversal (avec le plomb). — On enroule autour d'une plaque quelques couches planes de fil de plomb isolé. On peut ainsi séparer presque entièrement l'effet longitudinal de l'effet transversal. Les résultats sont donnés figure 3.

Le champ critique présente la même valeur, comme on le voit, pour les deux effets; l'effet longitudinal est plus faible que l'autre. Voir aussi la figure 4 pour le détail des phénomènes.

On peut se demander s'il serait possible de préparer un fil de plomb dans lequel la résistance magnétique, restant nulle jusqu'à la valeur critique du champ, s'accroisse ensuite graduellement avec le champ. Il n'est pas douteux que le phénomène découvert ici est lié avec l'apparition brusque de résistance ordinaire des supra-conducteurs à une certaine température.

On est tenté de supposer qu'une énergie de rotation déterminée par le champ magnétique peut s'ajouter simplement à l'énergie de mouvement moléculaire irrégulier. L. Brüninghaus.

Sur la conduction métallique et l'action thermoélectrique dans les métaux. — Hall (E. H.) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 481-485]. — L'auteur admet que l'action thermoélectrique ne peut être expliquée sans attribuer une capacité thermique aux électrons, et l'idée que cette capacité est une fonction de la température est introduite en traitant le coefficient R de l'équation $pv = RT$ comme une variable pour les électrons ($R = k_v T^p$ ou k_v et p sont des constantes).

Les principales conclusions sont que les électrons libres participent essentiellement aux phénomènes thermoélectriques, mais jouent un rôle secondaire dans la conduction électrique, qui est attribuable surtout aux électrons échangés d'atome à atome par chocs. L. Brüninghaus.

La structure complexe des spectres de lignes. — Wali-Mohammad (Ch.) [*Astroph. Journ.*, **39** (1914) 185-204]. — Le but de ce travail était de vérifier et étendre les résultats obtenus en 1909 par L. Janicki sur le même sujet, en utilisant une autre méthode que cet auteur (échelon au lieu d'interféromètre). Comme Janicki, l'au-

eur utilise comme source de lumière un tube à oxy-cathode de Wenhelt, mais convenablement modifié pour pouvoir être placé dans un champ magnétique intense. L'oxy-cathode possède, en effet, de grands avantages pour les recherches de cette nature : 1° La source de lumière est un arc dans le vide (produit par vaporisation du métal de l'anode), condition indispensable pour produire des lignes très fines). — 2° Le spectre est pur, dans le sens que les bandes du carbone et les lignes de l'air n'y figurent pas. — 3° Les lignes sont d'une finesse extrême et particulièrement propres à l'emploi d'appareils de très haut pouvoir résolutif. — 4° Les lignes sont intenses, et par conséquent n'exigent que de courtes poses. — 5° Presque tous les métaux peuvent être utilisés. — 6° La vitesse d'évaporation du métal peut être facilement réglée. — 7° La température atteinte est très élevée, et les spectres s'étendent plus loin dans le violet qu'avec d'autres sources. — 8° L'accès facile dans le champ magnétique permet d'observer aisément l'effet Zeeman sur les satellites.

Fig. 1.

Donnons quelques détails sur la construction du tube à décharge (voir fig. 1 et 2). Le tube principal AB est en verre d'Iéna; il a 30 cm de longueur et 30 mm de diamètre. L'extrémité supérieure est fermée au moyen d'une plaque de verre P à travers laquelle la lumière arrive au spectroscope. L'extrémité inférieure est fixée au golaz à un petit tube BC, à travers lequel passe en C le tube T portant la cathode et l'anode.

La cathode est une feuille de platine de 0 mm, 015 d'épaisseur et de 30 mm de longueur, maintenue en demi-cercle entre deux pièces épaisses de laiton DE. La largeur de la cathode varie entre 4 et 6 mm, selon le courant désiré. La feuille de platine est plongée dans une solution de nitrates de calcium et de baryum et chauffée pour transformer les sels en oxydes. La cathode était alors chauffée au moyen d'un courant d'une batterie d'accumulateurs (40 volts); courant 15 à 16 ampères.

La cathode dure peu et doit être remplacée après avoir servi quelque temps. L'anode est constituée par le métal à étudier, placé dans un tube de porcelaine NM, et en contact électrique avec la pièce de laiton MI, et le fil LK. On maintient la pression au-dessous de 0,01 mm de mercure.

On établit entre l'anode et la cathode chaude une différence de potentiel de 220 volts. Pour une pression convenable, un arc éclate entre les électrodes. On règle l'intensité du courant débité dans l'arc au moyen de résistances convenables, intensité variable évidemment selon la nature du métal qui sert d'anode — 3 ampères suffisent pour fondre et vaporiser la plupart des métaux. — Pratiquement, le courant variait de 0,02 à 0,6 ampère pour le zinc, le cadmium, etc., et de 3 à 5 ampères pour le cobalt, le chrôme, etc., métaux plus réfractaires.

Pour l'observation, un monochromateur était adjoint à un réseau à échelon construit par Hilger. L'échelon comprenait 35 plaques de 1 cm environ d'épaisseur; chaque échelon avait 1 mm de largeur. Son pouvoir séparateur était compris entre 285 000 et 665 000 pour les lignes A et H respectivement, ce qui correspond à la séparation limite de 0,027 et 0,006 U. A. respectivement. Les lignes à étudier étaient photographiées et mesurées avec un microscope Zeiss. Passons en revue les principaux résultats obtenus :

1° Aluminium. — Les deux seules lignes du spectre visible, 3961,7 et 3944,2 sont fortes, étroites et simples.

2° Antimoine. — Spectre de bandes seulement.

3° Bismuth. — 4722 est complexe et admet six satellites; 4122 n'est qu'un doublet.

4° Cadmium. — 5086,1 et 4678,4 ont deux satellites; 4800,1 en a trois; 6439,3 — 5154,9 et 4662,7 sont étroites et simples.

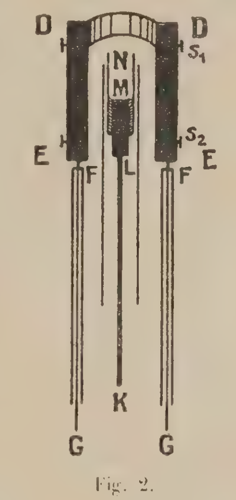


Fig. 2.

5° Chrome. — Spectre de nombreuses lignes simples. Les trois lignes brillantes 4289,9 — 4274,9 et 4245,5 se comportent de façon particulière. Chacune d'elles paraît accompagnée d'un *satellite variable*, c'est-à-dire dont la distance à la ligne principale dépend de l'intensité du courant. Pour une très lente évaporation de l'anode (environ 0,7 ampère), les lignes sont simples. Elles deviennent doubles pour un courant un peu plus fort Lorsque le courant croît encore, la distance des deux composantes augmente. La variation de distance se manifeste plus rapidement lorsque le courant croît que lorsqu'il décroît. Ce phénomène paraît être un cas de renversement dissymétrique. L'intensité de ces lignes croît considérablement dans le champ magnétique (W. Hartmann). Dans le cas du magnésium, pour lequel aucun doute ne subsiste sur le renversement des lignes. on observe les mêmes apparences.

6° Cobalt. — Nombreuses lignes simples. 4629,5 est double.

7° Cuivre. — Résultats en accord avec ceux de Janicki. Plusieurs lignes simples 5782, 3 — 5700,4 — 4704,8 et 4275,3 ont un ou deux satellites.

8° Plomb. — Plusieurs lignes simples. 6 lignes avec satellites.

9° Magnésium. — Plusieurs lignes simples. Certaines manifestent le phénomène de renversement signalé plus haut. 5167,8 présente trois satellites.

10° Manganèse. — Nombreuses lignes simples; seize lignes à satellites. Les satellites de la plupart des lignes s'affaiblissent en s'écartant régulièrement de la ligne principale; elles paraissent donc constituer une série.

11° Argent. — Lignes simples appartenant toutes à la première ou à la seconde série secondaire.

12° Sodium. — Avec un très faible courant, les deux lignes D sont simples et extrêmement fines. Avec un cou-

rant plus fort, chacune se divise en deux et la distance entre les composantes ainsi produites augmente avec le courant. L'espace noir entre ces composantes reste parfaitement net, mais les bords externes des composantes deviennent flous. Ces changements sont évidemment dus au renversement. Chaque ligne D est réellement simple.

13e Tellure. — La ligne 5350,6 a un satellite. L'effet Zeeman en manifeste cependant un autre pour la même ligne.

14° Étain. — Une seule ligne dans le visible, 4527, qui est simple.

15° Zinc. — Quelques lignes fines et simples.

L. Brüninghaus.

Observations sur l'effet du champ électrique sur les raies spectrales : III. Influence de l'intensité du champ; IV. Séries de raies. Élargissement. — Stark (J.) et Kirschbaum (H.) [*Ann. de Phys.*, **43** (1914) 991-1017]. — Les raies H_β, H_γ^{II}, et la raie He 4026, dont la décomposition par le champ électrique est sensiblement symétrique, obéissent à la règle suivante : l'écart des composantes extérieures, polarisées parallèlement ou perpendiculairement aux lignes de force, est directement proportionnel au champ. La raie He 4472, dont la décomposition est nettement dissymétrique par rapport à la position de la raie initiale, ne suit plus exactement cette loi, mais plutôt une loi de proportionnalité à la racine carrée du champ. Pour les raies de l'hydrogène, la loi de proportionnalité au champ a été vérifiée très exactement jusqu'à 47 000 volts/cm.

Dans le phénomène de Zeeman, les décompositions de beaucoup les plus fréquentes sont les décompositions symétriques en ce qui concerne l'intensité des raies dédoublées. Au contraire, dans le nouveau phénomène découvert par Stark, la règle générale est que les deux raies extrêmes dédoublées possèdent des intensités très différentes. Généralement, dans les champs relativement faibles (inférieurs à 10 000 volts/cm), la composante située du côté du rouge est beaucoup plus intense que la composante située du côté du violet. Cette différence s'atténue progressivement et rapidement quand le champ augmente, et c'est là encore une différence avec l'effet Zeeman, où les rapports d'intensité sont indépendants du champ. Il y a un cas (deuxième série principale de l'hélium) où c'est la composante violette qui est la plus intense. Les raies H_β et H_γ présentent à un moindre degré les variations dans les rapports d'intensités qui sont surtout marquées sur les raies à décomposition dissymétrique (4472 He).

Dans les raies de série d'indice élevé, on sait que la décomposition par le champ électrique fait apparaître, entre les deux composantes extérieures dont il a été question jusqu'ici, des composantes intérieures généralement très faibles. Toutefois, le rapport d'intensité entre ces composantes nouvelles et les anciennes est, lui aussi, fonction du champ et se rapproche de l'unité quand le champ augmente. C'est ce que montrent clairement les clichés obtenus pour les raies H_β et H_γ.

Il faut se rappeler que tous les résultats précédents ne sont relatifs qu'aux *raies en repos*, et non pas aux raies légèrement déplacées par suite de l'effet Doppler. Il y a encore une autre différence entre ces deux sortes de raies. Les raies au repos, émises par des particules α, presque immobiles sous le choc des rayons-canaux, ne présentent aucune trace de polarisation. Les raies en mouvement, émises par les rayons-canaux eux-mêmes, sont partiellement polarisées (20 % environ dans le cas de l'hydrogène), les vibrations parallèles à la vitesse des rayons-canaux étant plus intenses que les autres. C'est ce que M. Stark a vérifié directement au moyen d'un biréfringent placé entre l'œil et la source. L'effet est beaucoup moins marqué avec l'hélium qu'avec l'hydrogène.

L'inégale intensité des deux composantes extrêmes dont il a été parlé plus haut dépend non seulement de la valeur absolue, mais aussi du signe du champ électrique. Pour les rayons-canaux dans l'hydrogène pur, la composante la moins réfrangible est plus intense que l'autre (de 30 % environ) quand le champ électrique est parallèle à la vitesse des rayons-canaux. Les rapports sont inversés quand on inverse le champ.

En ce qui concerne la comparaison de l'effet de décomposition électrique sur les raies d'une même série ou de séries différentes, des observations et des mesures ont été faites sur les raies des corps suivants : H, He, Li, Na, Mg, Ca, Al, Tl, Hg. Conformément aux premiers résultats déjà publiés, l'effet de décomposition est notablement plus grand sur les raies de la série secondaire diffuse, que sur celles de la série principale ou de la deuxième série secondaire. Les raies de ces deux séries présentent des décompositions à peu près égales, ce qui répond bien à la relation connue de Rydberg, entre les deux séries. Bien entendu, cette comparaison ne se rapporte qu'aux raies de même indice dans chaque série, puisque la décomposition augmente avec l'indice à l'intérieur d'une même série.

La loi d'après laquelle les raies d'une même série subissent le même mode de décomposition ne peut être exacte que si l'on tient compte des raies très faibles n'apparaissant que dans des champs très intenses. Il y a lieu, pour le moment, de n'affirmer cette loi que sous réserves.

Les bandes de l'hydrogène et les bandes 4651 et 4278 de l'azote ne présentent aucune décomposition électrique, même dans un champ de 47 000 volts.

Il y a lieu de faire un rapprochement intéressant entre l'effet du champ électrique et l'effet d'élargissement des raies lorsqu'on augmente la densité de courant ou de vapeur. Les raies qui s'élargissent facilement sous cette double influence sont aussi celles qui présentent l'effet Stark le plus marqué. Dans une même série, l'élargissement des raies augmente avec le rang. Cet élargissement est dissymétrique d'une façon qui rappelle tout à fait les dissymétries mentionnées ci-dessus. L'idée semble donc assez séduisante d'attribuer les deux effets à la même cause. On en arrive ainsi à cette hypothèse que l'élargissement des raies spectrales sous l'action du courant ou de la densité de vapeur est dû à un champ électrique moléculaire, analogue aux champs extérieurs appliqués dans les expériences de Stark. En admettant la loi de proportionnalité, on déduit de certains cas d'élargissement observés que la grandeur du champ électrique moléculaire peut atteindre 300 000 volts par cm. Les effets d'élargissement par la pression (Humphreys et Mohler) paraissent devoir se rattacher à la même cause et s'expliquer par le même mécanisme.

L. Bloch.

Sur l'analogie électrique du phénomène de Zeeman. — Lo Surdo (A.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 122]. — L'auteur constate son observation du phénomène électrique analogue au phénomène de Zeeman, annoncé par Stark. C'était en cherchant l'effet de Doppler dans les rayons positifs derrière la cathode d'un tube à vide qu'il a observé que, dans les tubes cylindriques et très minces, les raies de l'hydrogène se dispersaient, et que, si le diamètre du tube était assez petit, la raie H_γ de l'hydrogène se séparait en cinq composantes, desquelles les raies médianes vibraient perpendiculairement et les raies extrêmes parallèlement au champ. Dans l'effet longitudinal il n'a remarqué que trois composantes non polarisées.

J.-L. Wendt.

Théorie de l'analogie électrique du phénomène de Zeeman. — **Jarbasso (A.)** [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 123]. — Le modèle de l'atome de J.-J. Thomson n'explique pas l'effet de Stark et Lo Surdo. Mais la théorie de Bohr sur le modèle de Rutherford permet le calcul des positions des composantes extrêmes. De la formule $\varepsilon_p - \varepsilon_q = \frac{Feh^2}{4\pi me^2}(q^2 - p^2)$, où ε est le travail nécessaire pour la reconstruction de l'atome dans le champ F, on obtient que, avec un champ de 13 000 volts : cm, la ligne $H\gamma$ a une largeur de 7 Å.E. pour le doublet extérieur. Stark annonce 3.6 Å.E. J. L. Wendt.

Radiations

La formule du rayonnement de Wien comme suite aux quanta de lumière indépendants. — **Krulow (J.)** [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 133-136]. — Un développement des hypothèses d'Einstein sur la théorie des quanta de lumière donnant la formule de Wien pour le rayonnement. Ces hypothèses ne peuvent pas conduire à la formule de Planck. J. L. Wendt.

Nouvelle méthode pour la démonstration et la mesure de la pression de radiation ainsi que du transfert de la quantité du mouvement du rayonnement à de petites particules. — **Ehrenhaft (F.)** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 608-611]. — A l'occasion de ses mesures ultramicroscopiques du rapport $\frac{e}{m}$, M. Ehrenhaft a pu observer des granules métalliques dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde et qui tombent lentement dans un champ électrique vertical, soit auxiliaire, soit antagoniste de la pesanteur. Si l'on éclaire le gaz où tombent les particules par un faisceau lumineux très intense et très étroit, on observe qu'au moment où une particule pénètre dans le faisceau, elle reçoit brusquement une impulsion horizontale, due à la pression de radiation. La mesure de cette impulsion permet de conclure à la valeur de la pression de radiation et l'auteur se réserve d'étudier systématiquement l'influence de la longueur d'onde et de la nature du métal sur le transfert de quantité de mouvement de l'éther à la matière.
L. Bloch.

Sur la production de lumière par les rayons cathodiques dans l'hydrogène. — **Holtsmark (J.)** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 605-607]. — La répartition des intensités dans les spectres de série de l'hydrogène excité par les rayons cathodiques est indépendante de la vitesse de ces rayons dans un domaine de voltages compris entre 20 et 1710 volts (avec une erreur possible de 20 %). Par contre, cette répartition d'intensité dépend de la pression ; quand la pression augmente, les raies les moins réfrangibles deviennent plus intenses que les autres. L'influence de l'intensité du courant paraît négligeable entre 0,5 et 32 milliampères, elle peut seulement agir indirectement en modifiant la grandeur de l'effet de pression. L. Bloch.

Sur un modèle pour l'explication d'émission de lumière. — **Jehrcke (E.)** [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 123-127]. — On développe ici une théorie de la luminescence des gaz en admettant que si un électron possède $\frac{mv^2}{\alpha}$ d'énergie cinétique relatif au noyau de l'atome, et l'emploie dans la production de ν vibrations par seconde, $\frac{mv^2}{\alpha}$ est toujours égale à $h\nu$. De plus, on admet que l'électron a une position stable à une distance définie du noyau positif et tend à y retourner après un déplacement. Cette théorie explique alors la production des lignes sériées des spectres par la chute d'un électron éloigné dans sa position stable. On développe aussi une formule pour le déplacement des raies spectrales par le champ électrique, et on détermine les conditions qui permettent la radiation de la chaleur par un gaz. J. L. Wendt.

Note sur l'émission des rayons X et la structure atomique. — **Barkla (C. G.)** et **Dunlop (J. G.)** [*Phil. Mag.*, **31** (1916) 222-232]. — Les expériences faites déjà par Barkla sur les radiations émises par des substances à poids atomique *faible*, exposées aux rayons de Röntgen ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Les radiations observées sont ordinairement presque exclusivement des rayons X ;

2° Les particules émettantes ne sont pas les ions ou les atomes, mais les électrons ;

3° L'intensité des radiations émises à partir d'une certaine valeur du pouvoir pénétrant est approximativement indépendante de ce pouvoir pénétrant ;

4° En exceptant l'hydrogène parmi les éléments légers, l'intensité de la radiation est proportionnelle à la quantité (mesurée par la masse) et indépendante de la qualité de la matière traversée par la radiation primaire.

Dans le tableau sont données les valeurs relatives de l'énergie émise par *des masses égales* de onze éléments.

Élément.	Poids atomique.	Énergie relative émise (Barkla).	Énergie relative émise (Crowther).
H. . . .	1	2,4?	1,7
He. . . .	4	»	1,1
Cu. . . .	12	1,0	1,0
N	14	1,0	1,0
O. . . .	16	1,0	1,0
Al. . . .	27	»	1,05
S	32	1,0	1,4
Ni. . . .	59	»	3,5
Cu. . . .	63,5	2,0	3,5
Ag. . . .	108	6,5	»
Sn. . . .	118	«	5,5

Nous devons en conclure, d'après la théorie de J. J. Thomson, que

1° Un atome d'hydrogène possède un électron émettant ;

2° Un atome d'hélium, de carbone, d'azote, d'oxygène, d'aluminium et de soufre, possède approximativement $\frac{A}{2}$ lectrons ;

3° Un atome de nickel, de cuivre, d'argent et d'étain possède de A à 3A électrons.

A étant le poids atomique de l'élément.

Des recherches ont été faites par les auteurs sur les *éléments lourds*. Mais il y a alors de grandes difficultés expérimentales par suite de la présence des radiations caractéristiques qui masquent le véritable effet de l'émission. Deux méthodes étaient employées.

Méthode a. — On comparait au moyen d'un électroscope les radiations émises par une *mince* feuille d'aluminium, puis par une mince feuille de la substance, placées dans la même position dans le rayonnement primaire.

Méthode b. — On prenait des feuilles *épaisses* de sub-

stances émettantes, assez pour ne pas transmettre de portion appréciable du rayonnement primaire. On comparait alors les radiations émises par plusieurs substances émettantes. Si les rayons primaires sont normaux à la surface, et si I est leur intensité à la profondeur x, $I = I_0 e^{-\lambda x}$. Si $s\,dx$ est la fraction de radiation émise par l'épaisseur dx, si k est la fraction reçue par l'électroscope, placé dans une direction à peu près normale à la surface, l'intensité totale entrant dans l'électroscope est

$$\int_0^{\infty} ksI_0 e^{-2\lambda x}\,dx = \frac{ksI_0}{2\lambda}.$$

On a la même expression si les rayons primaires et émis font des angles égaux avec la surface émettante. I_0 et k restaient les mêmes, λ' était déterminé par des expériences d'absorption ; on mesurait donc ainsi le coefficient d'émission s.

Les auteurs ont ainsi trouvé que l'intensité des rayons X émis par des masses égales de différents éléments croît : 1° avec leur poids atomique ; 2° avec la longueur d'onde. Ces variations sont d'ailleurs inappréciables pour les éléments de poids atomique faible et pour les rayons ordinaires de Röntgen. F. Canac.

Interférences des rayons Röntgen. — Von Laue. [*Arch. Sc. Phys. Nat.*, **36** (1913) 493-501]. — Dans cette conférence M. Laue indique les principes de la méthode qui a servi à MM. Friedrich et Knipping. Désignons par le vecteur $a = A_0A_1$, (fig. 1), la distance en grandeur et en direction entre deux atomes voisins. Soit B_0A la direction des rayons X incidents, tout atome rencontré émet une onde sphérique ; pour que A_0B soit une direction suivant laquelle il y ait renforcement par interférence, il faut que $A_0B - AB_0 = A_0A\,(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\,\lambda$. Dans

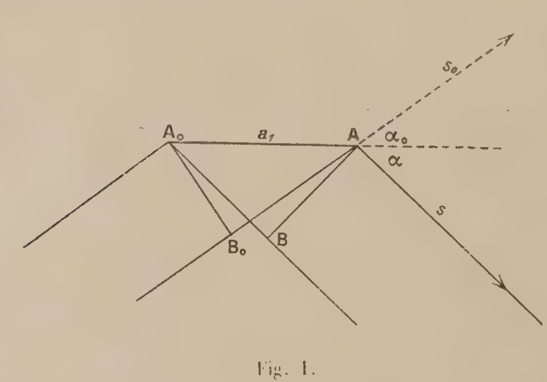


Fig. 1.

ce cas il y aura suivant A_0B un rayon difracté. Disposons dans les directions du rayon incident et réfracté les vecteurs s et s_0 de longueur ($\pm$) 1, l'équation précédente devient, $A_0A \cos\alpha_0$ et $A_0A \cos\alpha$ étant les produits scalaires $(a\cdot s)$ et $(a\cdot s_0)$

$$(a_1\cdot s - s_0) = h_1\,\lambda$$

et pour les deux autres directions du parallélipipède élémentaire

$$(1) \qquad \begin{aligned}(a_2\cdot s - s_0) &= h_2\,\lambda \\ (a_3\cdot s - s_0) &= h_3\,\lambda\end{aligned}$$

Ces relations expriment la condition pour que les ondes sphériques de tous les atomes se renforcent dans la direction du vecteur considéré. La première équation est satisfaite sur une multiplicité de cônes de révolution ayant le vecteur s, pour axe, il en est de même pour les autres équations ; il y aura maximum d'intensité là où les trois multiplicités possèdent une droite commune. On a trouvé sur les clichés que les points d'interférence pouvaient être groupés de façon à appartenir à des systèmes de conique. Introduisons un vecteur h au moyen des équations

$$\begin{aligned}(a_1\,h) &= h_1\,\lambda \\ (a_2\,h) &= h_2\,\lambda \\ (a_3\,h) &= h_3\,\lambda\end{aligned}$$

Comparant avec (1) on voit que $s - s_0 = h$, il s'ensuit que les trois vecteurs hs et s_0 sont dans un même plan, et comme s et s_0 ont la même longueur, l'unité, il en résulte que le rayon diffracté déterminé par les nombres $h_1\ h_2\ h_3$ est l'image apparente qui se formerait dans le plan cristallographique dont les indices $\eta_1\ \eta_2\ \eta_3$ sont entre eux comme $h_1 ; h_2 ; h_3$. Les équations permettent également de trouver la relation suivante : $n\,\lambda = 2\,d \cos\varphi$; φ étant l'angle d'incidence, et d la distance de deux plans $\eta_1\ \eta_2\ \eta_3$ recouverts d'atomes.

Cette condition correspond à la condition optique de l'existence d'un maximum d'interférence lors de la réflexion de la lumière sur une lame plane de verre d'épaisseur d, elle se trouve satisfaite si les ondes réfléchies par deux plans $(\eta_1\ \eta_2\ \eta_3)$, situés l'un derrière l'autre et recouverts d'atomes, interfèrent avec une différence de marche de n longueurs d'onde. Tout ceci suppose des rayons monochromatiques, ce que l'on sait d'ailleurs produire aujourd'hui.

L'auteur indique un certain nombre de résultats expérimentaux, qui ont fait l'objet de mémoires résumés ou publiés ici même. E. Salles.

Rendement de la production des rayons X par le tube Coolidge. — Rutherford (E.) et Barnes (J.). [*Phil. Mag.*, **30** (1915) 361-367]. — Wien [1], Angerer et Carter [2], en mesurant l'effet calorifique des rayons, ont trouvé que le rendement était de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ Beatty [3], en absorbant les rayons dans des vapeurs d'iodure de méthyle, mesurait l'ionisation totale produite. Quand la radiation caractéristique n'était pas excitée, *l'énergie était proportionnelle à la quatrième puissance de la vitesse des rayons cathodiques et proportionnelle au poids atomique* A du radiateur. Beatty donnait alors pour le rendement la formule

$$\frac{\text{énergie rayons X}}{\text{énergie rayons cathodiques}} = 2{,}54.\ A.\ \beta^2$$

où β est la vitesse des rayons cathodiques mesurée en fraction de la vitesse de la lumière.

Beatty a opéré jusqu'à 23 000 volts. Rutherford et Barnes ont opéré pour des voltages de 48 000, 64 000 et 96 000 volts. Pour ces hauts voltages les radiations devenaient très pénétrantes et il a été nécessaire de les absorber au préalable par de l'eau. Des expériences préliminaires ont montré qu'une épaisseur 1 cm d'eau équivalait ainsi à 8,2 mètres d'air à la température du laboratoire. La longueur maximum de la colonne d'eau employée dans l'expérience était de 5 cm.

Beatty avait conclu de ces expériences que

$$X = \frac{i_1}{i_2} = 0{,}58.\ A\ \beta^4$$

i_1 = courant d'ionisation après absorption complète de la radiation.
i_2 = courant passant dans l'ampoule.

1. *Ann. d. Phys.*, **18** (1902) 991, et *Phil. Mag.* **28** (1914) 551.
2. *Ann. d. Phys.*, **21** (1906) 87 et 955.
3. *Proc. Roy. Soc.*, A **89** (1913) 314.

Les valeurs trouvées par les auteurs pour $\frac{i_1}{i_2}$ sont environ 3 fois plus petites que celles calculées par la formule de Beatty. On se rapproche de la formule en faisant la correction de l'absorption des rayons à travers le verre de l'ampoule.

Connaissant le courant dû à la complète absorption des rayons, l'énergie de ces rayons peut être déduite tout de suite si on connaît l'énergie moyenne nécessaire à produire une paire d'ions. Or, Geiger a trouvé qu'une seule particule α de Radium C produisait $2{,}37 \cdot 10^5$ ions dans l'air, portant chacun une charge de $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ u.é.s., ce qui fait une charge totale de $3{,}67 . 10^{-15}$ u.é.m. D'après les dernières données[1] l'énergie initiale des particules α du radium C est $7{,}66 \times 10^{14}\, e$, où e est la charge des ions en unités électromagnétiques.

On peut en déduire que l'énergie nécessaire pour produire une paire d'ions dans l'air est égale à l'énergie acquise par la charge unité se mouvant librement à travers une différence de potentiel de 33 volts. Si i_1 est encore le courant total d'ionisation et i_2 le courant dans l'ampoule.

$$\text{rendement} = \frac{\text{énergie rayons X}}{\text{énergie rayons cathodiques}} = \frac{i_1 . v}{i_2 V}$$

$v = 33$ volts.
$V =$ le voltage appliqué à l'ampoule.

Voltage.	$\frac{i_1}{i_2}$	Rendement.	β^2	$\frac{\text{Rendement}}{\beta^2}$
48.000	0,86	$0{,}59 . 10^{-3}$	0,165	3,6
64.000	1,44	$0{,}74 . 10^{-3}$	0,211	3,5
96.000	3,01	$0{,}04 . 10^{-3}$	0,292	3,6 .

La concordance des nombres de la dernière colonne peut paraître accidentelle, car il n'est pas tenu compte dans la mesure de l'énergie absorbée par l'ampoule. Dans ces conditions le rendement est $\frac{1}{500}$ pour 96 000 volts et $\frac{1}{800}$ pour 48 000.

Ce rendement faible est dû à ce que la radiation caractéristique K du tungstène n'est pas excitée.

F. Canac.

Maximum de fréquence des rayons X d'un tube Coolidge pour différents voltages. — Rutherford, Barnes et Richardson. [*Phil. Mag.*, **30** (1915) 339-360]. — On sait depuis quelque temps que le coefficient d'absorption μ, dans l'aluminium, des différentes radiations est donné par $\mu = K \lambda^{\frac{5}{2}}$ où λ est la longueur d'onde moyenne. Bragg et Piers ont déterminé la valeur de μ pour des longueurs d'onde comprises entre $0{,}49 \cdot 10^{-8}$ et $0{,}615 \cdot 10^{-8}$ cm, c'est-à-dire pour les radiations réfléchies par le sel marin sous des angles compris entre cinq et six degrés.

La relation est vraie pour des longueurs d'onde beaucoup plus courtes, en particulier pour les rayons γ du Radium B et du Radium C.

Ces rayons ont un coefficient d'absorption $\mu = 0{,}115$ correspondant à une valeur de $\lambda = 1{,}06 \cdot 10^{-9}$ cm.

Ce rayon devrait alors être réfléchi par le sel marin sous un angle de 1°5′, Rutherford et Andrad ont trouvé pour valeur de cet angle 1°.

La relation $\mu = K . \lambda^{\frac{5}{2}}$ serait ainsi vraie depuis $\lambda = 1 . 10^{-9}$ cm jusqu'à $\lambda = 14 \cdot 10^{-9}$ cm.

Ceci posé, les auteurs ont fait les mesures suivantes :

1° Les courbes d'absorption des rayons X d'un tube Coolidge ont été déterminées pour de nombreux voltages constants donnés par la machine de Wimshurst. L'absorption devient exponentielle quand les rayons les plus mous ont été absorbés. Le courant d'ionisation est alors réduit au $\frac{1}{500}$ de sa valeur. La queue de la radiation, c'est-à-dire la partie à grand pouvoir pénétrant est donc homogène.

On obtient à peu près les mêmes résultats en remplaçant la machine de Wimshurst par une bobine d'induction qui ne donne pas un voltage constant.

2° La fréquence de la radiation pour les voltages compris entre 13 000 et 175 000 volts a été alors déduite d'après la mesure de l'absorption dans l'aluminium, en appliquant la formule $\lambda = K \mu^{\frac{2}{5}}$, K étant fourni par les expériences de Bragg, à savoir :

$$K = 5{,}6 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } \lambda = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}.$$

On trouve ainsi que *la fréquence augmente avec le voltage* et *passe par un maximum pour* 145 000 *volts*, après quoi elle reste constante jusqu'à 175 000 volts.

3° La longueur d'onde la plus courte émise par le tube Coolidge est $1{,}71 \times 10^{-9}$ cm ou 0,17 A.U. Le coefficient d'absorption de la radiation dans l'aluminium est 0,39 cm^{-1}.

Le pouvoir pénétrant est les $\frac{5}{10}$ de celui des rayons γ du Radium C.

4° *La relation entre la fréquence et le voltage* est exprimée expérimentalement par la formule

$$h\nu = E - cE^2.$$

où E est l'énergie de l'électron, c une constante et h la constante de Planck égale à $6{,}55 \times 10^{-27}$ ergs.

Ceci est vérifié jusqu'à 142 000 volts où la radiation atteint sa fréquence maxima.

Si l'on admet que l'énergie de la radiation est émise par quanta définis, $E = h\nu$, si toute l'énergie E des électrons est convertie en rayons X de fréquence ν. Le terme correctif de la formule expérimentale, $-cE^2$, montre qu'il n'en est pas ainsi pour les hautes fréquences.

On peut expliquer cela en supposant que la cause de l'émission de la radiation est le déplacement d'un électron hors de son orbite. Si toute l'énergie d'un électron incident sert à rejeter un autre électron hors de son orbite, l'énergie des rayons X doit être égale à l'énergie des rayons incidents. Mais pour exciter des fréquences élevées, l'électron incident doit pénétrer profondément dans l'atome où les électrons sont serrés, et une partie de l'énergie est alors absorbée à mettre des électrons voisins en mouvement, l'autre partie servant à rejeter un électron au dehors.

F. Canac.

Quelques remarques sur le passage des rayons de Rœntgen durs à travers les corps. — Laub (J.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 140-141]. — Suivant l'annonce par l'auteur que les plaques épaisses de soufre et de charbon de bois émettent des rayons propres, durs et homogènes, on montre ici que ces rayons peuvent être réfléchis. Trois plaques photographiques étaient placées distantes 2 cm, 4 cm et 6 cm derrière des plaques de charbon de bois ou de soufre, qui se trouvaient à 30 cm de l'anticathode et protégées dans une boîte de plomb d'une épaisseur de 1 cm. Avec une plaque de charbon de bois, de 9 cm d'épaisseur on a remarqué autour du point primaire deux halos nets et brillants ; une plaque de soufre de 2 cm d'épaisseur en montrait trois. Des plaques de zinc (0,6 mm),

1. Rutherford et Robinson, *Phil. Mag.*, **28** (1914) 551.

de cuivre (0,2 mm) et d'aluminium (1 mm) n'ont produit qu'un seul anneau.

L'auteur relie ces phénomènes aux rayons secondaires parce qu'ils sont produits par les rayons Rœntgen durs, ceux qui donnent aussi dans C et S les rayons propres très homogènes; parce que les photographies sont plus claires avec les plaques de C ou de S très épaisses, et parce que les impressions n'étaient pas diminuées par l'interposition des lames de verre entre les plaques photographiques.

J. L. Wendt.

Phénomènes caractéristiques dans l'éclairement des bords par les rayons Röntgen (II). — Laub (J.) [*Phys. Zeitschr.*, **15** (1914) 622-624]. — Description de différents phénomènes observés en photographiant des rayons Röntgen à travers des écrans de plomb, de zinc, de fer. L'auteur a obtenu des images qu'il attribue à une diffraction des rayons X par les bords des écrans. Il pense que le phénomène pourra servir à déterminer la longueur d'onde des rayons X et à donner quelques renseignements sur la structure microcristalline des métaux.

L. Bloch.

L'effet de l'aimantation sur l'opacité du fer aux rayons Röntgen. — Forman (A. H.) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 306-314]. — Le titre de ce travail en indique suffisamment le but. Dans un travail antérieur, la méthode photographique avait été utilisée, et un léger accroissement d'opacité avait paru se manifester dans le fer aimanté dans une direction parallèle à l'axe du tube à rayons X, et perpendiculaire aux rayons eux-mêmes. Mais un effet secondaire pouvait être la véritable cause des résultats observés, et l'auteur a repris les mesures par la méthode du pouvoir ionisant des rayons. Les résultats sont négatifs, dans les limites de précision des mesures, et que le champ magnétique soit orienté parallèlement ou perpendiculairement à l'axe du tube (il est toujours dans un plan perpendiculaire aux rayons eux-mêmes). Le fer était dans ces essais aimanté à saturation.

L. Brüninghaus.

REVUE DES LIVRES

Recherches sur l'évolution photochimique des électrolytes. M. Boll. — [*Thèse de doctorat*, Gauthier-Villars, Paris, 1914].

L'étude des réactions photochimiques par des procédés purement chimiques rencontre des difficultés presque insurmontables du fait que les quantités de matière qu'elles mettent en jeu sont le plus souvent extrêmement minimes. Dans le but d'éviter cet écueil, l'auteur s'est tout d'abord préoccupé de mettre sur pied un procédé qui lui permettrait, par des mesures physiques, de suivre la marche des réactions qu'il se proposait d'examiner. Il s'est adressé à l'étude des conductibilités électriques. Lorsqu'un système chimique constitué uniquement par des électrolytes complètement dissociés ou des non-électrolytes subit une transformation qui l'amène d'un état initial A à un état final B, si l'on désigne par x la fraction qui au temps t est déjà à l'état B, cette fraction est fournie par la relation

$$x = \frac{\mu - \mu_A}{\mu - \mu_B}$$

μ est la conductibilité moléculaire au temps t, μ_A la conductibilité moléculaire initiale et μ_B la conductibilité moléculaire finale.

En suivant, au cours de la transformation, les variations de la conductibilité, on a donc un moyen simple de connaître à chaque instant l'état du système.

Toutes les mesures de conductibilité, nécessaires dans ce qui va suivre, ont été effectuées par une méthode électrométrique différentielle particulièrement sensible et dont le principe est le suivant : si on monte en tension deux résistances de manière à pouvoir les faire traverser par un même courant et si on réunit les points d'arrivée et de départ du courant, respectivement aux deux paires de quadrants d'un électromètre dont l'aiguille communique avec le point commun aux deux résistances, l'appareil, quand un courant passe, ne reste au zéro que si les deux résistances sont égales. Si l'une des résistances vient à varier, l'aiguille dévie et, pour rétablir l'équilibre, il faut modifier la seconde résistance; la quantité dont on la modifie indique quelle variation a subi la première.

Tout cela reste exact si le courant est alternatif, et la méthode se prête alors à des mesures de résistances électrolytiques. Elle est même particulièrement avantageuse dans le cas des solutions très diluées, car une discussion simple montre que la sensibilité est très grande, même quand les résistances à mesurer sont considérables.

En possession de cet instrument de travail, M. Boll s'est attaché tout d'abord au problème suivant :

Suivre l'évolution d'une réaction photochimique et en déterminer l'ordre.

Il s'est adressé aux actions observées lorsqu'on soumet à la lumière des solutions très diluées (dix-milli-moléculaires) des différents acides de la série chloro-platinique. $PtCl^6H^2$, $PtCl^4(OH)^2H^2$, $PtCl^2(OH)^4H^2$, $PtCl^2(OH)^5H^2$.

Dans ces premières expériences, la source employée était une lampe à vapeur de mercure dont il utilisait le rayonnement total.

Les lettres ayant la même signification que plus haut, on démontre facilement que si l'évolution d'un système se fait de l'état A vers l'état B par un processus uni-moléculaire (explosions individuelles de molécules), on doit avoir la relation

$$\frac{1}{t} \operatorname{Lg} \frac{\mu_B - \mu_A}{\mu_B - \mu} = c^{te}. \qquad (1)$$

et que si la réaction est bi-moléculaire (choc de deux molécules).

$$\frac{1}{t} \; c \; \frac{\mu - \mu_A}{\mu_B - \mu} = c^{te} \qquad (2)$$

(c étant la concentration de la solution en mol-gr. par cm^3.

En mesurant μ à chaque instant et en formant les quantités (1) et (2), il est donc facile de voir si la réaction est uni ou bi-moléculaire.

L'expérience a montré que pour les 4 acides étudiés, c'était la quantité (2) qui restait constante : on se trouve donc en présence de réactions bi-moléculaires. Cette conclusion jointe à quelques autres considérations a permis à l'auteur de préciser l'équation chimique de la réaction qui se fait en deux temps : il se produit tout d'abord une hydrolyse photochimique :

$$2.\ Pt.\ Cl^n\ (OH)\ ^{6-n}H^2 + (2n\text{-}1)\ H^2O$$
$$= (2n\text{-}1)\ HCl + Pt\,Cl\ (OH)^5\ H^2,\ Pt\ (OH)^6\ H^2$$

suivie d'une réaction purement chimique

$$Pt\ Cl\ (OH)\ ^5H^2,\ Pt\ (OH)^6\ H^2 + H^2O$$
$$= HCl + 2Pt\ (OH)^6\ H^2.$$

Cette première partie ayant éclairé le phénomène au point de vue général de la cinétique chimique, l'auteur s'est ensuite efforcé d'étudier séparément le rôle de chacun des facteurs susceptibles de modifier la vitesse de réaction. La première question abordée a été de chercher une *relation entre la puissance du rayonnement incident et la vitesse de réaction.*

Cette étude expérimentale a été faite en utilisant un rayonnement monochromatique ($\lambda = 2536$ U. A.) dont la puissance pouvait être modifiée soit à l'aide d'écrans opaques percés de trous, soit par l'interposition sur le trajet des rayons d'une solution absorbante de constante d'absorption connue. L'une et l'autre de ces deux méthodes conduisent d'une manière indiscutable à admettre que la vitesse de réaction est proportionnelle à la puissance du rayonnement incident.

Une question connexe de la précédente se posait alors : le rayonnement incident est absorbé partiellement par la solution qui est le siège de la réaction photo-chimique. Quelle *relation* existe-t-il *entre la vitesse de réaction et la puissance absorbée par la solution*? Si $\varkappa$ est le coefficient d'absorption de la solution pour les rayons incidents, M la masse moléculaire de l'acide primitif et c la concentration moléculaire initiale de la solution, un raisonnement simple conduit à prévoir que pour une réaction de degré p (ici $p = 2$). la vitesse initiale de réaction v est liée à la puissance absorbée P_a par la relation.

$$v = \frac{\sigma.\ M\ c\ p^{-1}}{\varkappa}\ P_a \qquad (1)$$

σ étant une constante à t^0 = constante et pour un rayonnement monochromatique donné. Cette relation s'est trouvée bien vérifiée pour des solutions d'acide tétrachloroplatinique dont les concentrations variaient de $0{,}2 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-7}$ mol-gr. par cm³.

Enfin il restait à voir comment la constante σ (susceptibilité photochimique) dépendait de la longueur d'onde (ou de la fréquence) du rayonnement incident. Ces dernières expériences ont été faites sur trois des acides chloroplatiniques, en déplaçant les cuves servant aux mesures dans le spectre ultra-violet fourni par une lampe à vapeur de mercure et un prisme de quartz. Les résultats en sont bien représentés par la relation.

$$\sigma = \varphi\, e^{\alpha\nu}$$

φ et α sont, à température fixe, des constantes et ν la fréquence du rayonnement incident. La fréquence semble ainsi, dans les réactions photochimiques, jouer un rôle étroitement parallèle à celui de la température dans les réactions purement chimiques dont le coefficient de vitesse est le plus souvent une fonction exponentielle de la température absolue.

M. Boll a étudié également, et en suivant la même marche, la décomposition sous l'action de la lumière de l'acide oxalique en présence de sels d'uranyle. L'étude cinétique montre qu'il s'agit ici d'une réaction sensiblement unimoléculaire. Aussi la formule (1) (dans laquelle on a alors $p = 1$ devient

$$v = \frac{\sigma.\ M}{\varkappa}\ P$$

et on vérifie effectivement que la vitesse de réaction est proportionnelle à la puissance absorbée, et ceci quelle que soit la concentration.

Pour terminer, l'auteur compare les résultats de ses expériences à ceux que la théorie permettrait de prévoir. En fait, on ne possède actuellement aucune théorie complète de ces phénomènes. M. Einstein a simplement montré, en appliquant la théorie des quanta au cas de la décomposition photochimique d'un gaz dont les molécules se dédoubleraient suivant une réation unimoléculaire et réversible, qu'à chaque molécule détruite devait correspondre l'absorption d'une énergie $h\ \nu$; h étant la constante universelle de Planck ($6{,}5 \cdot 10^{-27}$) et ν la fréquence du rayonnement incident.

Si, d'après les mesures citées plus haut, on calcule l'énergie absorbée par molécule détruite, on trouve qu'elle varie d'un acide à l'autre et pour un même acide avec la concentration.

Ceci n'infirme en rien d'ailleurs la théorie d'Einstein, puisque aucune des hypothèses qu'il adopte n'est ici réalisée.

Comme ces hypothèses sont d'ailleurs pratiquement irréalisables et en vue de conserver toutefois un guide théorique, M. Bodenstein admet que, quelles que soient les conditions de la réaction, toujours la destruction d'une molécule nécessite l'absorption d'une énergie $h\nu$ et attribue à des effets secondaires le désaccord entre cette hypothèse et l'expérience. Ces effets secondaires seraient, selon lui, dus au fait qu'au début de tout phénomène photochimique, il se produit un effet photoélectrique, un certain nombre de molécules perdant un électron après avoir absorbé un quantum d'énergie.

La réaction photochimique peut alors s'expliquer de deux manières : ou bien elle est attribuable aux molécules ayant perdu un électron et qui restent chargées positivement, dans ce cas à chaque molécule détruite correspond effectivement un quantum; ou bien l'électron émis se fixe à une molécule qui devient alors chargée négativement et réagit. S'il en est ainsi au moment de la réaction, l'électron va se trouver libre de nouveau et pourra se fixer à une molécule nouvelle, qui réagira à son tour etc... : on conçoit alors qu'à un quantun initialement absorbé pourra correspondre la destruction d'un grand nombre de molécules.

C'est parmi ces dernières réactions photochimiques en quelque sorte indirectes que M. Bodenstein avait classé les deux réactions étudiées par M. Boll. Celui-ci a cherché à vérifier cette conception en utilisant l'artifice que voici : si les électrons libres jouent un rôle considérable dans le phénomène, les vitesses de réaction doivent se trouver modifiées si l'on parvient à en changer le nombre.

Il essaya de le faire de plusieurs manières : en utilisant l'effet photoélectrique sur des métaux colloïdaux ajoutés à ses solutions, en ajoutant à la solution étudiée une deuxième solution ne réagissant pas sur elle, mais sensible à la lumière, etc. Pas plus dans ces expériences que dans d'autres, il n'observa les effets que permet de prévoir l'hypothèse de M. Bodenstein, laquelle semble bien devoir être abandonnée.

Jean Saphores.

Die Lichtelektrischen Erscheinungen.— Pohl (R.) et **Pringsheim (P.)** [1 vol. 16×22, Vieweg und Sohn, Braunschweig (1914)].

Ce fascicule d'une centaine de pages fait partie de la collection Vieweg des Actualités scientifiques. On y trouvera exposées avec clarté et modération les découvertes et aussi les difficultés qui se rattachent aux effets photoélectriques.

L. Bloch.

Die Radioaktivität von Boden und Quellen. — **Gockel (A.)** [1 vol., 16×22, Vieweg und Sohn; Braunschweig (1914)].

Fascicule 5 de la Collection des Actualités Scientifiques de Vieweg. C'est une exposition tout à fait claire et instructive des questions si modernes soulevées par l'application des phénomènes radioactifs à la géologie, à l'hydrologie, à la météorologie.

M. Gockel qui s'est acquis dans ce domaine un renom de compétence bien mérité a su le justifier pleinement dans ce petit ouvrage. **L. Bloch.**

Die Chimie der Radioelemente. — **Soddy (F.).** 2e partie : **Les éléments radioactifs et le système périodique** [1 vol., 16×22, Barth, Leipzig (1914)].

Nos lecteurs ont déjà été avisés de l'apparition du premier fascicule de l'ouvrage de Soddy. Ils savent qu'il s'agit d'une exposition magistrale, où les idées neuves abondent, et où l'auteur a su réunir les vues les plus hardies et les plus suggestives. **L. Bloch.**

Henri Poincaré : L'œuvre scientifique, l'œuvre philosophique. — **Volterra (V.), Hadamard (J.), Langevin (P.), Boutroux (P.)** [1 vol., 16×22, Alcan, Paris, 1914].

Ce volume fait partie de la nouvelle Collection Scientifique E. Borel. Il intéressera ceux qui connaissent un peu l'œuvre mathématique et physique de Poincaré. Ils comprendront pourquoi la perte de ce savant est irréparable pour la science universelle. **L. Bloch.**

Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität. — **Planck (M.), Debye (P.), Nernst (W.), Smolchowski, Sommerfeld (A.), Lorentz (A.)** [1 vol., 16×22, Teubner, Leipzig, 1914].

Cette très intéressante publication contient les rapports de divers physiciens au Congrès de Göttingen (1914). On y trouvera l'exposé le plus moderne des questions qui se rattachent à l'hypothèse des quanta, à l'équation d'état des corps, à la théorie cinétique des solides, au principe de Carnot, à la théorie des libres parcours, à la cinétique électronique, etc. Il s'agit d'un ensemble de documents profondément réfléchis, dus aux théoriciens les plus autorisés, et dont la lecture s'impose à tous les physiciens.

L. Bloch.

Molecular Physics. — **Crowther (J. A.)** [1 vol., 16×22, Churchill, London, 1914].

Petit livre d'exposition et de vulgarisation, fait avec beaucoup de soin et de précision, pouvant rendre de réels services aux physiciens et aux chimistes. **L. Bloch.**

Neuere Probleme der Theoretischen Physik. — **Wien (W.)** [1 vol., 16×22, Teubner, Leipzig, 1913].

Ce fascicule fait partie de la Collection des publications du Fonds Ernest Kempton Adams, de l'Université Columbia (New-York). Il contient six conférences faites à cette université durant l'été 1913 par le physicien W. Wien. Il nous suffira d'indiquer les titres de ces six conférences pour donner une idée de l'intérêt théorique qui s'y attache. — 1. Déduction de la formule du rayonnement. — 2. Théorie des chaleurs spécifiques de Debye. Nouvelle théorie du rayonnement de Planck. — 3. Théorie de la conductibilité électrique dans les métaux. Sur la théorie électrique des métaux. — 4. Fluctuations, d'après Einstein. — 5. Théorie des rayons Röntgen. Méthodes de calcul de la longueur d'onde. — 6. Action photoélectrique et émission lumineuse des rayons-canaux. **L. Bloch.**

Die Theorie der Strahlung und der Quanten (Rapport du Congrès E. Solvay en 1911). — **Eucken (A.)** [1 vol., Knapp, Hall, 1914].

Cette publication, parue dans la Collection de la Bunsengesellschaft, est la traduction allemande des mémoires du Congrès de Bruxelles, déjà connus du public français par le volume édité par la Société de Physique. Le présent ouvrage se termine par une note détaillée de A. Eucken sur l'évolution de la théorie des quanta de 1911 à 1913.

L. Bloch.

Rayonnement cathodique secondaire des gaz produit par des rayons primaires de faible vitesse. Absorption de ce rayonnement. — **Mayer (F.)** [1 vol., 16×22, Diss. Heidelberg (1914)].

L'auteur reprend et complète les expériences de Lenard sur le potentiel d'ionisation des gaz. La limite de 11 volts trouvée par Lenard est en réalité, pour l'air, l'hydrogène, l'azote, le gaz carbonique, le méthane et l'oxyde de carbone, respectivement 9,5, 11,5, 11,8, 12,5, 13,5 et 14,5 volts. L'optimum d'ionisation secondaire est situé au voisinage de 13,0 volts. En ce point, la quantité de charges secondaires est proportionnelle à la masse gazeuse traversée, quelle que soit sa nature (l'hydrogène faisant exception). **L. Bloch.**

Chimie-physique élémentaire. Tome I : Les principes généraux de la statique chimique, par **Ariès (E.)** [1 vol. 12×18, 212 p., A. Hermann, Paris].

Cet opuscule présente des points de vue intéressants et originaux, les développements critiques paraissent cependant y prendre un peu trop de place pour un traité *élémentaire*, et risquent plutôt de noyer le lecteur débutant que d'éclaircir ses idées. L'absence de développements mathématiques n'est pas la garantie de la facilité ; il est souvent au contraire bien plus difficile de faire comprendre et de dire en langage ordinaire, ce que les mathématiques permettent d'exprimer très simplement et très clairement. Ces réserves faites, l'argumentation de l'auteur contre la notion de faux équilibre ne saurait être trop louée. On étudie dans ce premier volume les propriétés *thermo-élastiques* des corps, les lois de l'équilibre chimique, les lois d'action de masse, l'osmose et les cloisons semi-perméables.

L. Brüninghaus.

Complex Ions in Aqueous Solutions. — **Jaques (A.).** [1 vol., 16×22, 146 p., Longmans Green, London, 1914, 5 fr. 65].

Cet ouvrage est un résumé des mémoires qui ont présenté les faits des ions complexes avec description des procédés expérimentés, se reportant dans chaque cas à la référence du mémoire original. L'auteur s'adresse aux élèves élémentaires, mais donne une description complète des cinq méthodes les plus importantes employées dans ces recherches : la méthode chimique et les mesures des migrations des ions, des rapports des distributions, de la solubilité, et du potentiel électrique. Il cite quelques applications de ces méthodes et leurs interprétations; il ne s'occupe pas des théories, de façon que ce petit livre donne un compte bien clair de la condition actuelle de nos connaissances sur ce sujet. **J. L. Wendt.**

Le Gérant : PIERRE AUGER

83563. — Paris. Imp. LAHURE, 9, rue de Fleurus.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Sur l'énergie libre et l'hypothèse de Nernst

Par A. BOUTARIC

[Faculté des Sciences de Montpellier, Laboratoire de Physique].

Chap. I. — L'équation $A - U = T \frac{\partial A}{\partial T}$.

1. — Pour l'interprétation d'un grand nombre de phénomènes, il est souvent utile d'envisager l'équation dite de Gibbs-Helmholtz :

$$(1) \qquad A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

dans laquelle A représente le maximum de travail que puisse fournir un phénomène isothermique accompli à la température T, et U la diminution correspondante de l'énergie totale du système. (Rappelons que U mesure la chaleur dégagée par la réaction à volume constant.) On désigne souvent A sous le nom de diminution d'*énergie libre* et la différence A — U sous le nom d'*energie liée*.

Certains auteurs prennent comme diminution d'énergie libre, non la fonction A, mais une fonction F définie par

$$F = A - (p_2 v_2 + p'_2 v'_2 + \ldots) + (p_1 v_1 + p'_1 v'_1 + \ldots) = A - \Sigma pv$$

v_1, v'_1, ... désignant les volumes des phases initiales sous les pressions d'équilibre correspondantes, p_1, p'_1, ...; v_2, v'_2 ..., les volumes des phases terminales sous les pressions p_2, p'_2, ...; et Σpv l'*augmentation* du produit pv dans la transformation.

Les mêmes auteurs considèrent également la chaleur H dégagée par la réaction sous pression constante, soit :

$$H = U - \Sigma pv.$$

Entre H et F existe la relation

$$(2) \qquad F - H = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$$

analogue à l'équation (1). Toutefois, comme on vient de le voir, les lettres A et F d'une part, U et H de l'autre, n'ont pas les mêmes significations. De plus, la dérivée $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ qui entre dans l'équation (1) est la dérivée partielle par rapport à T, les termes en v demeurant constants; dans $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$ ce sont les termes en p qu'on suppose constants.

C'est à la fonction A qu'Helmholtz a donné le nom d'*énergie libre*; Gibbs la désigne par ψ et Duhem la dénomme *potentiel thermodynamique sous volume constant*. La fonction F n'est autre que la fonction ξ de Gibbs; Duhem l'appelle *potentiel thermodynamique sous pression constante*[1].

Suivant les cas il peut être avantageux de considérer soit la fonction A avec l'équation thermodynamique prise sous la forme (1), soit la fonction F avec l'équation thermodynamique prise sous la forme (2). Mais il importe essentiellement de préciser la fonction qu'on envisage.

C'est ce que ne font pas toujours les divers auteurs qui étudient l'énergie libre. Ils confondent souvent les fonctions A et F. D'où des obscurités et parfois des erreurs.

Ainsi, Arrhénius[2] considère comme énergie libre la fonction que nous avons désignée par F, mais il la note A. Il envisage également la chaleur dégagée à pression constante, que nous avons désignée par H, mais il la note U. Ce système de notations nous semble particulièrement regrettable en ce qui concerne la lettre U qu'on réserve habituellement à l'expression de l'énergie interne.

Confusion plus grave, Nernst, dans son *Traité de Chimie générale*, après avoir défini l'énergie libre par la fonction que nous désignons et qu'il désigne par A, donne une théorie des isothermes de réaction dans laquelle il attribue implicitement à la fonction A la signification de la fonction F.

Enfin, beaucoup d'auteurs écrivent les équations (1) et (2).

$$(1 \text{ bis}) \qquad A - U = T\frac{dA}{dT}$$

$$(2 \text{ bis}) \qquad F - H = T\frac{dF}{dT}$$

1. En réalité ces identifications de fonctions ne sont exactes qu'au signe près. Nous avons partout considéré comme positives les *diminutions* des fonctions A, U, F et H, afin que le travail effectué et la chaleur dégagée dans la transformation se présentent comme des quantités positives, conventions qui sont courantes en chimie. En thermodynamique on considère plus habituellement comme positifs les accroissements des diverses fonctions.

2. Svante Arrhénius. *Revue générale des sciences*, **22** (1911) 266.

sans préciser la signification des dérivées qui interviennent et en les notant comme des dérivées totales.

2. — Les formes incorrectes (1 *bis*) et (2 *bis*) qu'on donne souvent à l'équation de Gibbs-Helmholtz tiennent pour une bonne part à ce que les démonstrations qui les établissent manquent de généralité ou de précision[1].

En réalité, il existe des démonstrations correctes des équations (1) et (2) dans tous les Traités de Thermodynamique. Les fonctions A et F ne sont, au signe près, que les fonctions caractéristiques de Massieu. Mais ces démonstrations sont perdues dans un ensemble de théories où il n'est pas toujours facile de les trouver. C'est pourquoi il nous a paru utile de les reconstituer en ne nous appuyant que sur le principe de Carnot et la notion d'entropie.

3. — Rappel de quelques généralités sur l'entropie. — *a*) Considérons une transformation par laquelle un système passe d'un état 1 à un état 2. Si l'on désigne par S la différence $S_2 - S_1$ des entropies entre ces deux états, le théorème de Carnot-Clausius donne :

$$(3) \qquad \int_1^2 \frac{dq}{T} < S$$

pour une transformation irréversible ;

$$(3\ bis) \qquad \int_1^2 \frac{dq}{T} = S$$

pour une transformation réversible ; *dq* représentant la chaleur élémentaire *absorbée* à la température absolue T.

b) Si la transformation est isothermique, on a :

$$(4) \qquad \int_1^2 \frac{dq}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 dq = \frac{Q}{T}.$$

Q désignant la chaleur totale absorbée.

Les relations (3) et (3 *bis*) s'écrivent :

$$(5) \qquad \frac{Q}{T} \leq S$$

l'égalité ayant lieu pour la réversibilité.

Désignons par U la diminution d'énergie totale que subit le système en passant de l'état 1 à l'état 2 et par $\mathfrak{T}$ le travail effectué contre les forces extérieures. D'après le premier principe de la Thermodynamique on a :

$$(6) \qquad U = \mathfrak{T} - Q$$

1. Ainsi, la démonstration donnée par C. Lewis aux pages 38-40 du t. II de son excellent ouvrage, *A system of physical chemistry* (Longmans, Green and Co, 1re édition) ne vaut que pour un gaz parfait. Celle indiquée à la page 37 ne précise pas le sens de la dérivée introduite. On peut faire des objections analogues aux démonstrations de Nernst (*Traité de Chimie générale*, trad. Corvisy, t. I, p. 26).

c'est-à-dire

$$(6\ bis) \qquad \mathfrak{T} = U + Q$$

La diminution d'énergie U ne dépend que de l'état initial et de l'état final ; elle reste la même quelle que soit la transformation utilisée. La quantité de chaleur Q est toujours inférieure à TS et ne prend cette valeur que pour une transformation effectuée suivant un mode réversible. Le maximum de travail que puisse fournir le passage de l'état 1 à l'état 2 a donc pour expression :

$$(7) \qquad A = U + TS$$

et s'obtient quand le phénomène isothermique est en même temps réversible. Ce travail maximum A traduit la diminution d'*énergie libre*.

En résumé, pour une transformation isothermique et réversible on a :

$$(8) \qquad Q = TS$$

$$(9) \qquad A = U + TS$$

Si la modification isothermique n'est pas réversible, les relations (8) et (9) deviennent :

$$(8\ bis) \qquad Q = TS - \varepsilon$$

$$(9\ bis) \qquad \mathfrak{T} = U + TS - \varepsilon$$

ε désignant une quantité essentiellement positive.

4. — Démonstration analytique de la formule : $A - U = T\frac{\partial A}{\partial T}$. — Considérons l'équation (9) relative au maximum de travail que peut fournir une transformation isothermique et réversible. Elle fournit :

$$(10) \qquad dA = dU + TdS + SdT$$

Or, d'après l'équation (6), on a,

$$dU = d\mathfrak{T} - dQ,$$

c'est-à-dire, la modification envisagée étant réversible,

$$(11) \qquad dU = d\mathfrak{T} - TdS ;$$

cette expression de dU, portée dans l'équation (10), donne :

$$(10\ bis) \qquad dA = d\mathfrak{T} + SdT.$$

Le travail effectué $d\mathfrak{T}$ peut toujours être exprimé par une relation de la forme

$$(12) \qquad d\mathfrak{T} = ydx,$$

y désignant un coefficient d'intensité (pression, potentiel électrique, potentiel magnétique, tension superficielle, etc.) et x un coefficient de capacité (volume, quantité d'électricité, quantité de magnétisme, surface, etc.). On a donc :

$$(13) \qquad dA = ydx + SdT.$$

La fonction A étant parfaitement définie si l'on

connaît l'état initial et l'état final, dA est une différentielle exacte :

(14) $$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_T dx + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x dT,$$

la dérivée $\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_T$ étant prise par rapport à x, les termes en T supposés constants et la dérivée $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x$ étant prise par rapport à T, les termes en x supposés constants.

L'identification des équations (13) et (14) fournit :

(15) $$y = \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_T$$

(16) $$S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x.$$

Cette valeur de S portée dans l'équation (9) :

(9) $$A = U + TS$$

donne immédiatement la relation

(17) $$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x.$$

On obtient ainsi la forme générale de l'équation cherchée, valable quelle que soit la nature du travail mis en jeu dans la réaction.

Dans le cas d'un système thermo-élastique, le travail est :

$$d\mathfrak{T} = pdv$$

et l'équation (17) devient

(17 *bis*) $$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

la dérivée $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ étant prise par rapport à T, les termes en v supposés constants. L'équation (15) devient :

(15 *bis*) $$p = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T$$

Si le travail apparaît sous forme électrique on a :

$$\partial\mathfrak{T} = Vdm,$$

m désignant la charge électrique du système et V le potentiel. L'équation (17) devient :

(17 *ter*) $$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_m$$

la dérivée $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_m$ étant prise par rapport à T, les termes en m supposés constants, et l'on a :

(15 *ter*) $$V = \left(\frac{\partial A}{\partial m}\right)_T.$$

Si le travail se manifeste simultanément sous plusieurs formes différentes, l'expression de $d\mathfrak{T}$ s'écrit :

(12 *bis*) $$d\mathfrak{T} = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + \dots;$$

les équations (13) et (14) deviennent :

(13 *bis*) $$dA = y_1\, dx_1 + y_2\, dx_2 + \dots + SdT$$

(14 *bis*)

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial x_2}\right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial A}{dT}\right) dT$$

et l'équation (17) :

(18) $$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{x_1\, x_2 \dots}$$

la dérivée $\frac{\partial A}{\partial T}$ étant prise par rapport à T, les termes en $x_1, x_2, \dots$ supposés constants.

5. — Démonstration graphique[1] de l'équation : $A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)$. — On a vu que l'énergie libre A représentait le travail fourni par le phénomène isothermique effectué suivant un mode réversible.

1° Supposons le travail élémentaire donné par une expression de la forme ydx et considérons l'isotherme AB (fig. 1) allant de A en B. La variation d'énergie libre mise en jeu par le passage de l'état A à l'état B est donc mesurée par l'aire ABbaA.

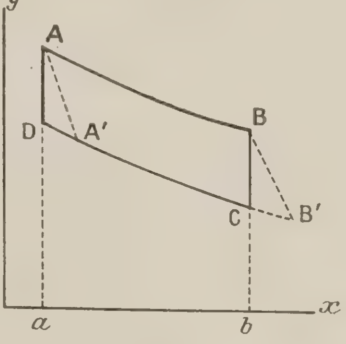


Fig. 1.

2° Soit ABCDA un cycle formé de deux isothermes infiniment voisines et de deux isométriques. Le travail qu'on peut recueillir en décrivant le cycle est mesuré par son aire, soit :

$$d\mathfrak{T}_1 = \text{aire AB}ba\text{A} - \text{aire DC}ba\text{D}$$

qu'on peut écrire :

$$d\mathfrak{T}_1 = A - \left[A - \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x dT\right] = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x dT.$$

3° Menons par A et B deux adiabatiques AA′ et BB′ qui, avec les deux isothermes précédentes constituent un cycle de Carnot.

Si Q désigne la chaleur empruntée suivant AB, le travail recueilli dans le parcours du cycle de Carnot, travail mesuré par l'aire ABA′B′, est donné par la relation

$$d\mathfrak{T}_2 = Q\frac{dT}{T}.$$

1. Cette démonstration n'est qu'une généralisation de cell indiquée par H. Bouasse, *Cours de Thermodynamique*, 2e édition, Paris, 2e partie, p. 141.

Mais, à un infiniment petit du deuxième ordre près, l'aire ABB'A'A est égale à l'aire ABCDA, d'où :

$$d\mathcal{E}_2 = \left(\frac{\partial A}{dT}\right)_x dT$$

et par suite,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x = \frac{Q}{T} = \frac{A - U}{T}$$

soit,

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x.$$

Si le travail apparaît sous forme mécanique, son expression élémentaire est pdv et la relation précédente devient

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

et ainsi de suite pour les diverses variantes de l'équation, les dérivées partielles ayant la signification précise indiquée au paragraphe précédent et qui ressort nettement de la représentation graphique.

6. — Démonstration de l'équation $F - H = T\frac{\partial F}{\partial T}$. — Nous avons pris jusqu'ici comme variables indépendantes la température et les facteurs de capacité x_1, x_2, ... (par exemple, le volume, la masse électrique, etc.). On peut établir une deuxième forme d'équation dans laquelle les variables indépendantes seront la température et les facteurs d'intensité y_1, y_2, ... (pression, potentiel électrique, etc.).

Posons par exemple :

(19) $$\begin{cases} F = A - pv \\ H = U - pv. \end{cases}$$

L'équation (7) relative à la diminution d'énergie libre

(7) $$A = U + TS$$

devient :

(20) $$F = H + TS.$$

Si l'on envisage les diminutions qu'éprouvent les fonctions F, A, H et U, il faudra, pour appliquer les équations (19) dans un cas particulier, écrire, par exemple, que la diminution de F est égale à la diminution de A diminuée de l'augmentation de pv dans la transformation (voir § 1).

On en déduit

$$dF = dH + TdS + SdT.$$

La deuxième des équations (19) fournit de même

$$dH = dU - pdv - vdp$$

qui, en tenant compte de la relation (11) :

(11) $$dU = d\mathcal{E} - TdS = pdv - TdS,$$

s'écrit :

$$dH = -TdS - vdp.$$

D'où,

(21) $$dF = SdT - vdp$$

et, par suite,

(22) $$\begin{cases} S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \\ v = -\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

En portant dans (20) la valeur précédente de l'expression S on a finalement :

(23) $$F - H = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p.$$

Dans le cas le plus général où le travail effectué par le système a pour expression :

$$\mathcal{E} = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 + \ldots$$

l'équation devient :

(24) $$F - H = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{y_1, y_2, \ldots}$$

la dérivée $\frac{\partial F}{\partial T}$ étant prise par rapport à T, les termes en y_1 y_2, ... supposés constants.

Chap. II. — Application de l'équation $A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ aux systèmes monovariants.

7. — Cas des systèmes divariants. — L'équation

(1) $$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

a été établie pour les systèmes thermo-élastiques dont l'état dépend d'au moins deux variables indépendantes v et T (*systèmes divariants*).

a) Pour de tels systèmes, elle permet de calculer sans ambiguïté la variation U d'énergie totale en fonction de v et de T, si l'on connaît la variation d'énergie libre A en fonction des mêmes variables :

$$U = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v.$$

Considérons, par exemple, la détente isothermique d'un gaz parfait, du volume v_1 au volume v_2. On a :

$$A = RT \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

d'où l'on tire

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = R \log_e \frac{v_2}{v_1}$$

et, par suite,

$$U = 0.$$

b) Connaissant U, l'équation (1) ne permet le

calcul de A qu'à une constante près. Posons, en effet, en mettant en évidence les termes en T,

$$(2)\qquad U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots,$$

U_0, α, β étant fonction des volumes. L'équation (1) donne :

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

d'où, en tenant compte de la valeur $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \alpha + 2\beta T$, tirée de l'équation (2) :

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{\alpha}{T} - 2\beta - \ldots$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -\alpha \log_e T - 2\beta T + K$$

et,

$$(3)\qquad A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = U_0 + \alpha T + KT$$

$$- \alpha T \log_e T - \beta T^2 - \ldots$$

le coefficient K que l'intégration laisse indéterminé étant uniquement fonction des volumes.

Comme exemple particulier reprenons le cas de la détente isothermique des gaz parfaits pour lequel on a (loi de Joule) :

$$U = 0;$$

l'équation (3) donne :

$$A = KT$$

La seule application de l'équation (1) à la relation $U = 0$ qui traduit l'expérience de Joule ne permet pas de fixer la valeur de la constante K. C'est pour supprimer cette indétermination, dans le cas des systèmes condensés que Nernst a été amené à supposer les dérivées $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ nulles au zéro absolu.

8. — Cas des systèmes monovariants. — Quand on envisage des transformations portant sur des systèmes monovariants, les volumes qui interviennent sont des fonctions de la température : A et U deviennent uniquement fonction de T. Il semble, à première vue, que l'équation (1) puisse être remplacée par la suivante :

$$(1\ bis)\qquad A - U = T\frac{dA}{dT},$$

$\frac{dA}{dT}$ désignant la dérivée, par rapport à T, de A, fonction de l'unique variable T. C'est ce que supposent implicitement Nernst et tous ses commentateurs dans l'application qu'ils font de l'équation (1) au calcul de A à partir des données thermiques fournies par la fonction $U = f(T)$[1].

1. Voir en particulier, Nernst, *Journ. de Chimie physique*, **8** (1910) 208.

En réalité, il est aisé de montrer qu'une telle extension n'est pas légitime, tout au moins d'une manière générale, et qu'elle pourrait conduire à des erreurs grossières.

Considérons, par exemple, la vaporisation d'un solide ou d'un liquide. Désignons par p la pression maxima à T°, par v_2 et v_1 les volumes moléculaires respectifs de la phase gazeuse et de la phase solide ou liquide ; la diminution d'énergie libre rapportée à la molécule-gramme est

$$A = p(v_2 - v_1)$$

qui devient, en négligeant le volume v_1 de la phase solide ou liquide vis-à-vis du volume de la phase gazeuse,

$$A = pv_2;$$

d'où l'on tire :

$$\left(\frac{\partial A}{dT}\right)_v = v_2\frac{dp}{dT}.$$

En portant dans l'équation (1) on obtient l'expression correcte de la chaleur de vaporisation :

$$Q = A - U = Tv_2\frac{dp}{dT}.$$

Supposons au contraire que nous exprimions A en fonction de T. Assimilant la vapeur à un gaz parfait nous avons

$$A = RT$$

d'où

$$\frac{dA}{dT} = R.$$

Cette valeur de $\frac{dA}{dT}$, portée dans l'équation (1 *bis*) conduirait à une expression inexacte de la chaleur de vaporisation, soit,

$$Q = A - U = T\frac{dA}{dT} = RT.$$

9. — On peut modifier l'équation (1) de manière à la rendre applicable aux transformations isothermiques des systèmes monovariants.

En désignant par dv la variation de volume que subit l'une des phases sous la pression p on a :

$$A = \int p\,dv$$

p et v étant des fonctions de la température seule. D'où

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \int \frac{dp}{dT}dv = \frac{dA}{dT} - \int p\frac{d^2v}{dT^2}dT.$$

Pour les transformations des systèmes monovariants, l'équation qui relie les variations de l'énergie libre et de l'énergie totale considérées comme des fonctions de la température seule est alors :

$$(1\ ter)\qquad A - U = T\left(\frac{dA}{dT} - \int p\frac{d^2v}{dT^2}dT\right).$$

C'est l'équation qu'on devra appliquer, par exemple, à la fusion d'un solide en présence du liquide seul sous la pression d'équilibre correspondante.

On voit, par les considérations précédentes, qu'on ne peut espérer calculer A connaissant uniquement la fonction $U = f(T)$: les hypothèses émises par Nernst sur les valeurs de $\frac{dA}{dT}$ et $\frac{dU}{dT}$ au zéro absolu, ne résolvent pas, dans le cas le plus général, le problème posé, à savoir le calcul de A à partir des seules données thermiques fournies par la fonction $U = f(T)$.

10. — Toutefois l'équation (1) peut être mise sous la forme (1 *bis*) pour les transformations des systèmes monovariants telles que $\frac{dA}{dT}$ soit identique à $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ ce qui suppose

$$\frac{\partial A}{\partial v} = 0.$$

Cette condition est réalisée dans un certain nombre de cas, notamment dans ceux que choisit Nernst comme exemples d'application de son hypothèse (V. Chapitre III).

11. — De même, l'équation

$$(4) \qquad F - H = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$$

établie pour les systèmes divariants dans lesquels on prend comme variables indépendantes p et T ne peut être appliquée dans tous les cas sous la forme

$$(4\ bis) \qquad F - H = T\frac{dF}{dT}$$

aux systèmes monovariants (pour lesquels p devient fonction de T).

On a (§ **1** et **6**) :

$$F = \int p\,dv - \sum pv$$

d'où

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = \frac{dF}{dT} - \int \frac{dp}{dT}\,dv + \sum v\,\frac{dp}{dT}.$$

Et l'équation (4) devient alors :

$$(4\ ter) \qquad F - H = T\left(\frac{dF}{dT} - \int \frac{dp}{dT}\,dv + \sum v\,\frac{dp}{dT}\right).$$

L'équation (4) ne peut être mise sous la forme (4 *bis*) que pour les transformations des systèmes monovariants telles que $\frac{dF}{dT}$ soit identique à $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$, ce qui suppose vérifiée la condition :

$$\frac{\partial F}{\partial p} = 0.$$

A suivre.

[Manuscrit reçu le 8 juillet 1919].

Conditions d'excitation de la fluorescence

Par L. BRÜNINGHAUS

[Faculté des Sciences de Paris, laboratoire de M. Bouty].

Je me propose de rapporter ici les résultats de quelques expériences entreprises en 1910, mais que j'avais dû interrompre pour d'autres soins. J'ai pu les compléter récemment de façon qui permette d'en publier les principales conclusions.

I. — **Observations sur l'optimum de fluorescence.** — L'idée première de ce travail était d'élucider le problème que pose l'existence des phénomènes d'*optimum de phosphorescence*. Les solutions liquides fluorescentes sont d'un maniement expérimental beaucoup plus simple que la plupart des solides phosphorescents, car l'homogénéité du solvant liquide permet d'éliminer sans peine la lumière diffuse, si gênante avec les solides ; de là mon désir de m'adresser à ces substances. Mais encore fallait-il qu'elles manifestent, comme les solides, un éclat maximum (sous une excitation constante) pour une concentration déterminée (*optimum de fluorescence*). Il me fut facile de vérifier que tel était bien le cas : en éclairant au moyen d'un arc électrique assez éloigné une série de flacons juxtaposés et contenant des solutions de fluorescéine de plus en plus diluées, on constate l'existence d'un optimum de fluorescence (en prenant la précaution évidente de regarder les flacons sur fond noir).

Outre l'avantage déjà signalé, les solutions liquides ont aussi, sur les solides, celui de mettre à la disposition du chercheur une variable de plus : l'épaisseur de la substance. En effet, lorsqu'on excite aux rayons cathodiques les poudres de diverses concentrations d'un même système phosphorescent (MnO — CaO, par exemple), l'épaisseur de la couche excitée est déterminée par la profondeur de pénétration des rayons cathodiques, qui se chiffre par une petite fraction de millimètre (de l'ordre de 0,01 mm.). Au contraire, avec les solutions fluorescentes excitées par la lumière, celle-ci peut pénétrer à des profondeurs beaucoup plus considérables. Et à vrai dire ce fait me parut tout d'abord un embarras. A quelle épaisseur l'optimum doit-il être déterminé ? C'est en cherchant à

élucider ce point que j'aperçus bientôt sous une forme très simple l'influence de l'épaisseur. Je constatai que les *solutions plus épaisses déplacent l'optimum vers les faibles concentrations.*

Voici quelques nombres pour fixer les idées :

Épaisseurs.	50	25	0,01 mm.
Concentration optima :	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3} (masse de fluorescéine contenue dans 1 gramme de solution).

En admettant la continuité de cette variation, on est amené à conclure que la concentration optima tend vers 1 lorsque l'épaisseur tend vers 0, et qu'elle tend vers 0 lorsque l'épaisseur tend vers l'infini. Ce qui revient à dire que, d'une série de solutions de plus en plus diluées et toutes d'une même très grande épaisseur, c'est la plus diluée qui rayonne le plus de lumière. Et *à fortiori*, si on prend une série de solutions de plus en plus diluées, et d'épaisseurs croissantes, de façon que chacune contienne une même masse, par exemple 1 gramme, de fluorogène, c'est la solution la plus diluée qui émet le plus. *Le pouvoir de fluorescence* (*quantité de lumière rayonnée par gramme de fluorogène*) *s'accroît de plus en plus avec la dilution.*

Des mesures déjà anciennes de Walter[1] résulte en outre qu'il se produit une sorte de saturation de cet effet : *la dilution allant toujours en croissant, à partir d'une concentration de l'ordre de* 10^{-4}, *le pouvoir de fluorescence reste constant.*

Ces points acquis, il est facile d'imaginer la cause qui produit l'optimum apparent, c'est-à-dire celui que l'on observe à épaisseur constante : aux faibles concentrations, l'addition de fluorogène ne peut qu'accroître l'éclat de la couche émissive, puisqu'on augmente le nombre des molécules lumineuses contenues dans la couche, sans diminuer leur éclat respectif ; aux fortes concentrations, la dilution fait passer de 0 à une valeur finie l'éclat des molécules fluorogènes ; elle enlève des molécules noires et allume celles qui restent. Il y a donc *certainement* optimum[2].

II. — Observations sur le spectre d'excitation. — Se référant à ce qui précède, on peut admettre par analogie que, même à concentration constante, toute modification ayant pour effet de répartir l'excitation dans un plus grand volume doit donner lieu à une émission totale plus considérable. Cette remarque m'a conduit à penser que peut-être le *pouvoir excitateur* (quantité de lumière rayonnée par unité d'énergie lumineuse excitatrice absorbée) n'est-il pas maximum pour la radiation du spectre le plus fortement absorbée par la solution, comme on le croit généralement.

Pour observer le pouvoir excitateur des diverses radiations, j'ai construit un monochromateur très lumineux, obtenu en remplaçant la fente d'un spectroscope ordinaire à un prisme par un filament fin et bien rectiligne de lampe de Nernst, et en adaptant sur l'appareil comme systèmes convergents un objectif photographique de cinématographe (court foyer, grande ouverture) du côté filament, et un excellent objectif trois verres collés à grande ouverture du côté spectre.

Le système projette le spectre très brillant sur une fente, portée par la cuve à fluorescéine. Cette cuve, convenablement protégée contre toute lumière parasite, contient, outre la solution, deux blocs de verre en forme de prismes droits à base carrée (10 mm de côté), et argentés sur une des faces latérales. (Voir la figure ci-contre.) L'un des prismes, dont l'argenture porte une fente de largeur convenable, est collé au baume de Canada par sa face argentée, orientée verticalement, sur la face d'entrée de la cuve. Le deuxième prisme repose verticalement sur le fond de la cuve, et est orienté de façon que sa face argentée regarde le prisme d'entrée, et qu'il y ait parallélisme entre les faces des deux prismes qui se correspondent. La distance des faces réfléchissantes est d'environ 50 mm. Le faisceau lumineux étroit qui entre par la fente traverse le liquide parallèlement à la face latérale de la cuve (par laquelle on observe la fluorescence) et tout près de celle-ci, se réfléchit ensuite sur le prisme gauche puis alternativement sur les deux prismes, ce qui allonge le chemin suivi par la lumière dans le liquide,

1. Walter. *Wied. Ann.*, **36** (1889) 502-518.

2. M. Jean Perrin a émis récemment et indépendamment la théorie précise du phénomène, ce qui me dispense d'insister plus longuement à ce sujet. Voir Jean Perrin. *Ann. de Phys.*, **10** (1918) 133-188.

tout en permettant à la partie éclairée du liquide de ne présenter qu'une surface assez petite pour que les observations photométriques soient faites en lumière sensiblement normale. Le photomètre (qu'il serait plus exact d'appeler un photoscope[1]) consiste en un écran de toile à calquer translucide, situé à 200 mm. de la surface liquide rayonnante, et examinée par transparence à la distance minima de vision distincte. Le tout bien enfermé dans une boîte de carton noirci, d'où émerge un tube pour l'observation de l'écran. Cette installation permet d'observer facilement les variations de l'intensité lumineuse de la couche fluorescente. On détermine la longueur d'onde de la radiation incidente qui excite l'intensité maximum. Lorsqu'on éclaire le liquide avec des radiations de moins en moins réfrangibles à partir du maximum d'absorption, on assiste à la succession des phénomènes suivants : au maximum d'absorption, la fluorescence paraît tout à fait superficielle (au moins pour des concentrations suffisantes, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3}). L'éclat est très vif, mais limité à une couche extrêmement mince du liquide. Lorsqu'on accroît légèrement la longueur d'onde de la lumière incidente, on voit le rayon pénétrer dans le liquide, l'émission superficielle diminuer d'éclat et faire place à une émission en volume. Quoiqu'il soit difficile de comparer l'intensité de deux sources de forme aussi différentes, on a déjà l'impression qu'au moins l'intensité ne diminue pas, l'émission en volume compensant certainement la diminution de l'éclat superficiel. L'observation sur l'écran du photoscope, qui a l'avantage d'intégrer les flux venant de divers points du liquide (ce que ne peut faire l'œil), confirme cette impression, montre même que le flux total rayonné s'accroît lorsque les radiations excitatrices à peu près monochromatiques utilisées, partant de la région du maximum d'absorption du liquide (vers λ 4900), sont de longueur d'onde de plus en plus grande. Dans les conditions où l'expérience est faite, cet accroissement d'intensité se poursuit quelque temps, *paraît* rester stationnaire, et enfin diminuer, pendant que la longueur d'onde de la lumière excitatrice s'accroît constamment. Pour la moyenne des meilleures observations, la fin de ce maximum *apparent* se produit vers la longueur d'onde 5400, c'est-à-dire déjà fort loin du bord pratiquement observable de la bande d'absorption (dont les limites sont 5080 et 4485 pour une concentration de l'ordre de 10^{-5} et une épaisseur de 20 mm.).

Je viens de parler d'un maximum *apparent*; en effet, au point où la diminution paraît commencer, cette diminution n'est pas réelle. Elle résulte du fait que, la longueur d'onde s'accroissant, la profondeur à laquelle parvient le rayon dans le liquide avant d'être absorbé s'accroît avec une très grande vitesse, et qu'il faudrait bientôt une cuve de plusieurs mètres de longueur pour le contenir entièrement. Les blocs réfléchissants n'obvient à cet inconvénient que pour les rayons assez fortement absorbés ; pour les autres, les rayons, forcément divergents, sortent bientôt des limites des faces réfléchissantes, et sont perdus ; et puis, chaque réflexion contribue aussi à affaiblir le faisceau, et on ne peut pas non plus espérer avoir un résultat exact en les multipliant exagérément.

Ce qui prouve l'exactitude de cette manière de voir est que, à mesure qu'on augmente la longueur du liquide offerte au trajet de la lumière, ce maximum *apparent* d'excitation se produit pour des longueurs d'onde de plus en plus grandes. Ce fait est bien démontré par le tableau suivant :

	Longueur du faisceau.	λ du maximum apparent d'excitation.
Solution 10^{-4} :	25 mm. sans réflexion[1]	5200-5015
	50 mm. avec une seule réflexion[2].	5300-5110
	50 mm. avec faces réfléchissantes parallèles	5315-5120

Au lieu d'allonger la couche liquide, il revient encore au même d'accroître la concentration. Là encore la même influence se manifeste : lorsqu'on passe de la concentration 10^{-4} à 10^{-3}, les blocs étant parallèles et distants de 50 mm., le maximum *apparent* passe de 5120-5315 à 5180-5400. J'ai essayé de poursuivre la vérification en portant la concentration à 2.10^{-3}, mais alors la lumière rayonnée devient trop faible pour se prêter à une localisation assez précise du maximum apparent. En tout cas, on peut résumer les résultats des observations qui précèdent en disant que *depuis la longueur d'onde* 4900 (maximum d'absorption) *jusqu'au voisinage de la longueur d'onde* 5400 (fin du maximum *apparent* d'excitation), *le pouvoir excitateur des radiations ne cesse de s'accroître*[3].

Au reste, il est surtout important de savoir si, ou non, il y a maximum *vrai* d'excitation pour la lon-

1. Il ne s'agit pas ici de *mesures* d'intensité (fort difficiles et du reste peu utiles pour le but à atteindre), mais simplement d'*observations* sur l'accroissement ou la constance de cette grandeur.

1. Le bloc de gauche est remplacé par un écran opaque situé à 25 mm. du bloc de droite.

2. Le bloc de gauche est orienté de façon à ce que le faisceau réfléchi qui en émane ne rencontre plus le bloc de droite.

3. Il y aurait en toute rigueur à tenir compte du fait que pour un Δλ donné l'énergie croît en se rapprochant du rouge (en raison de la forme de la courbe de répartition de l'énergie dans le spectre du filament incandescent de la lampe de Nernst). Mais, cette influence se trouve en partie compensée par le fait qu'en réalité Δλ diminue dans la même direction (spectre prismatique) pour une largeur de fente déterminée. Et puis, l'étendue du spectre est ici assez faible pour qu'il soit permis de négliger l'une et l'autre de ces variations, *a fortiori* leur différence.

gueur d'onde du maximum de la bande de fluorescence. En effet, s'il devait y avoir un tel maximum *vrai*, il ne pourrait être que là, et s'expliquerait alors par une résonance entre la radiation excitatrice et les centres émissifs de la fluorescence. Je pense que c'est par la négative que la question doit être résolue, et ceci pour deux raisons :

1° Les mêmes phénomènes décrits ci-dessus, lorsqu'on s'écarte vers le rouge du maximum d'absorption, se reproduisent encore en se dirigeant vers le violet. Le pinceau lumineux, là encore, s'enfonce de plus en plus dans le liquide, quoique moins vite que de l'autre côté, et on a l'impression que, là aussi, au moins au début, l'intensité est croissante. Et pourtant, il n'y a pas à cette place de maximum de fluorescence [1];

2° Nous avons vu que le pouvoir excitateur ne diminue pas encore vers 5400, tandis que le maximum de la bande de fluorescence est à la longueur d'onde 5250. Et s'il y avait résonance, il semble qu'après 5250 le pouvoir excitateur devrait tomber brusquement, ce qui n'est pas.

Il y a donc tout lieu de penser que l'accroissement du pouvoir excitateur, qui n'est en rien connexe de la répartition de l'énergie de fluorescence dans le spectre, doit continuer jusqu'aux régions de grande transparence de la solution.

En définitive, nous voyons que, comme je le supposais au début de ce paragraphe, à énergie incidente constante, on gagne en énergie excitée lorsque l'excitation se produit dans un volume de plus en plus grand. Et c'est exactement ce qu'avaient déjà manifesté les phénomènes d'optimum.

III. Esquisse de théorie. — Les phénomènes d'optimum sont certainement liés à un accroissement du pouvoir émissif des molécules fluorogènes avec leurs distances mutuelles. En effet, toutes les autres conditions en rapport avec la concentration sont impuissantes à les expliquer. Je me suis assuré, en particulier que la diminution du pouvoir émissif aux fortes concentrations ne résulte d'un défaut de transparence du liquide ni pour les radiations excitatrices (on peut exciter la fluorescence par des rayons ayant traversé une lame de fluorescéine solide), ni pour les radiations excitées (on peut voir la fluorescence à travers une couche de fluorescéine solide) ; par des mesures d'indice de réfraction, j'ai constaté qu'elle ne s'explique pas non plus par un accroissement sensible de l'indice de réfraction du liquide pour les radiations de fluorescence (on pouvait penser à une réflexion totale qui empêcherait la radiation de fluorescence excitée de sortir du liquide[1]).

On est donc amené à admettre que des molécules fluorogènes assez rapprochées et en état d'émission donnent lieu à des réactions mutuelles, dont le mécanisme devra être précisé ultérieurement, et qui produisent un tout autre phénomène qui reste à découvrir aux dépens d'un brusque amortissement des mouvements périodiques, origines de l'émission.

L'étude du spectre d'excitation me paraît conduire à une conclusion du même ordre. Lorsque, à concentration constante, on répand la radiation excitatrice dans un plus grand volume, l'énergie par unité de volume diminuant, les molécules fluorogènes émettent chacune beaucoup moins, et donnent lieu à des réactions moins vives, à un amortissement moins important.

IV. Relations entre l'absorption et la fluorescence. — On voit ainsi que, au maximum d'absorption, l'excitation de la fluorescence subit un important déchet, qui va s'atténuant lorsque l'on excite avec des radiations pour lesquelles la substance est de plus en plus transparente. On peut admettre qu'à partir d'une certaine longueur d'onde l'excitation de la fluorescence est pure de tout autre phénomène : toute l'énergie absorbée est employée à exciter la fluorescence. Pour des longueurs d'onde excitatrices plus fortement absorbées, l'excitation de chaque molécule fluorogène devient plus violente, mais donne lieu à un déchet d'énergie sous une forme au sujet de laquelle on ne peut encore faire que des conjectures.

En résumé, les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence sont caractérisés par cette propriété assez curieuse que le *rendement* du processus d'excitation est maximum dans les conditions qui déterminent une grande transparence de la solution : très faible concentration, radiation excitatrice très peu absorbée.

[Manuscrit reçu le 31 juillet 1919].

1. Je n'ai pas fait de ce côté d'observations au photoscope, car d'une part la croissance ne se produit que sur un très faible intervalle de longueurs d'onde, suivi d'une brusque décroissance qui paraît réellement due à une diminution rapide du pouvoir excitateur des radiations lorsqu'on s'approche du violet; il faut remarquer du reste que la bande d'absorption, très abrupte du côté du rouge, se termine par un lent dégradé du côté violet. Il semble y avoir un deuxième maximum, non excitateur de fluorescence, vers $\lambda 4540$.

1. On sait, en effet, que l'indice de réfraction des corps absorbants s'accroît rapidement vers le bord rouge de la bande d'absorption, où se trouve précisément aussi la bande de fluorescence. C'est pourquoi l'idée d'une réflexion totale m'était venue à l'esprit.

RAPPORTS

RAYONS X ET CRISTAUX

Par F. Canac.

I

Diffraction des ondes à travers les cristaux[1].

Plaçons un cristal sur le trajet d'un faisceau étroit de rayons « X » et disposons plus loin une plaque photographique. Nous aurons une série de taches, obtenues la première fois par Laue, qui montrent que le faisceau incident s'est dispersé dans plusieurs directions après avoir traversé le cristal.

Dans certaines conditions, un écran au platinocyanure de baryum permettra de voir directement les taches.

L'arrangement de ces taches qui est régulier, montre que l'effet dépend uniquement de la structure du cristal. Plus exactement c'est le *type de la maille fondamentale* du cristal, et non ses formes accidentelles, qui intervient.

Ainsi SO^4Na^2 admet un plan de symétrie, et celui-ci se retrouve dans l'arrangement des taches; de même le béryl a la symétrie sénaire qui se retrouve aussi dans les taches.

Il est alors naturel de penser que les figures de Laue doivent leur origine à l'interférence d'ondes diffractées par un nombre de centres qui sont en relation étroite avec les atomes ou les molécules du cristal et qui sont arrangés suivant des plans déterminés.

Le cristal est en effet une espèce de grille diffractante. Il est clair que le problème est beaucoup plus compliqué que celui de la diffraction d'ondes par un réseau ordinaire employé en spectroscopie. Ce dernier doit son pouvoir d'analyser un faisceau complexe de lumière en ses composantes, au système des lignes parallèles qui sont tracées sur sa surface à intervalles égaux : plusieurs milliers par mm.

Si le train d'ondes tombe sur un tel système, chaque ligne agit comme un centre, d'où part un train d'ondes diffractées, et c'est la combinaison de l'action des trains d'ondes similaires fournis par toutes les lignes, qui donne naissance aux effets de diffraction. Ce genre de grille peut être appelé « Grille à une dimension », ou une rangée. Un cristal ayant une structure régulière forme aussi une grille, mais beaucoup plus compliquée. Une molécule ou un groupe de molécules forme l'unité du type cristallin et cette unité est répétée dans tout le volume du cristal.

Nous devons donc chercher la solution du problème de la diffraction par une grille à trois dimensions. Les ondes lumineuses de longueur d'ondes courtes tombent sur la grille, et de chaque élément est diffracté un train d'ondes identiques. Nous avons la solution du problème de l'interférence de ces trains diffractés.

Dans un papier original[1] Laue traite le problème d'un manière directe. Il obtient une expression mathématique qui donne l'intensité en tout point due à la diffraction des ondes incidentes de longueur connue, sur une série de particules arrangées sur l'espace à réseau. L'expérience a donné des résultats en accord avec la théorie.

Il est commode de se faire une représentation simple du mécanisme du phénomène.

Nous allons supposer que nous avons une série de particules qui toutes sont dans un plan, ces particules représentant des atomes ou des groupes d'atomes. *Si une pulsation unique* passe sur ces atomes, chacun émet une pulsation diffractée qui part sphériquement

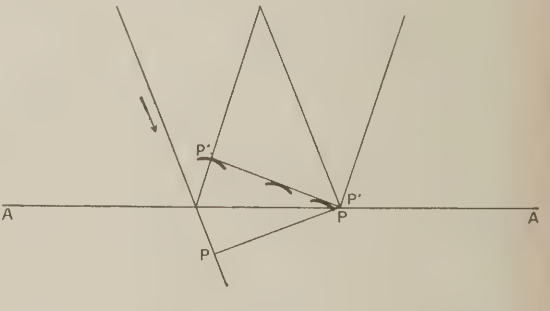


Fig. 1.

tout autour de lui. La figure 1 montre le résultat du passage de la pulsation PP sur les atomes dans le plan AA. Les cercles représentent les pulsations envoyées par les atomes. Il est évident que toutes les petites ondes *diffractées* touchent une onde frontale P'P' *réfléchie*; en fait nous avons répété seulement la construction de *Huyghens* pour le front de l'onde réfléchie par une surface plane. Peu importe comment les particules sont arrangées dans le plan AA, tant qu'elles sont exactement dans ce plan.

Ainsi nous voyons que si une pulsation passe sur une série de particules qui sont *dans un plan*, les

1. Voir Bragg. *Cristals and X Rays*.

1. Sitzungsberichte die Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschgften Juin 1912.

pulsations diffractées se composent suivant une onde qui obéit aux lois de la réflexion plane.

Considérons maintenant une coupe du cristal dans ce plan. Les particules y sont alors rangées d'une certaine façon (fig. 2), et c'est cet arrangement naturel des particules dans un plan qui donne naissance aux

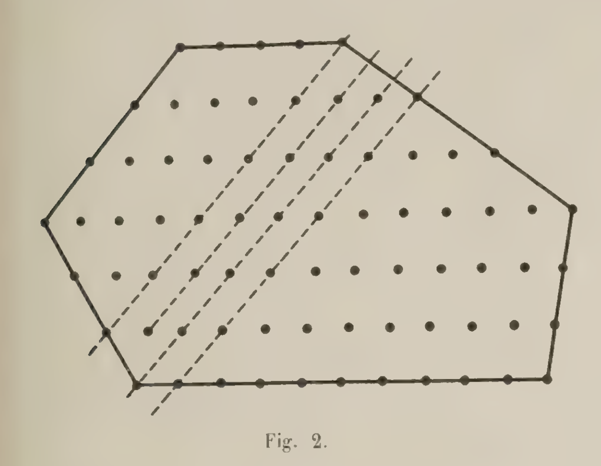


Fig. 2.

faces planes du cristal; ainsi la forme du cristal dans la figure 2 est un polygone formé par des lignes droites.

Les rangées mises en évidence sur la figure 2 appartiennent également à d'autres plans réticulaires qui sont comme le précédent des plans de réflexion.

Les plans les plus complexes sont évidemment les moins denses. Les plans les plus simples sont généralement parallèles aux faces du cristal.

Par suite, si une pulsation tombe sur un cristal, son énergie émise est concentrée dans des faisceaux définis, et ces faisceaux peuvent être regardés comme *de faibles réflexions de la pulsation sur les faces possibles* qui sont à l'intérieur du cristal.

La réflexion ne doit pas dépendre de l'existence de quelques surfaces polies *à l'extérieur* du cristal, elle dépend de l'arrangement des plans *à l'intérieur*.

Si nous disons que des rayons X sont réfléchis par le cristal, il doit être bien entendu que cette expression est seulement utilisée pour simplifier.

La réflexion des rayons X a lieu sur toutes les couches, la seule différence étant que si les couches sont trop profondes à l'intérieur du cristal, l'absorption par les couches supérieures réduit l'effet produit sur les couches inférieures.

Par rapport à la longueur d'onde de la lumière ordinaire les grains sont si serrés que le milieu est pratiquement continu.

Les rayons X, au contraire, sont assez courts pour que le cristal soit assimilable à une série de particules séparées par des vides et régulièrement arrangées, chacune d'elles diffractant une petite proportion de l'énergie.

Considérons maintenant la réflexion produite par un *train régulier d'ondes*. Chaque plan réfléchit des trains d'ondes comme un seul train d'ondes, mais si les trains réfléchis sont de la même phase, c'est-à-dire sont arrangés de façon à se présenter de la même façon, l'énergie réfléchie est alors beaucoup plus grande.

Soit la structure du cristal représentée dans la

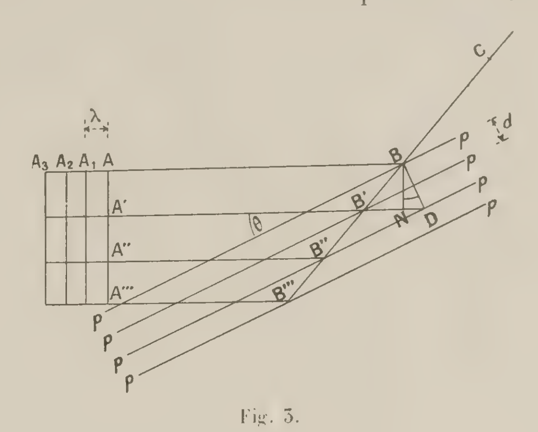


Fig. 3.

figure 3 par la série de plans PPP, d étant leur commune distance ou « espace » A, A_1, A_2, A_3 étant un train d'onde de longueur λ s'avançant.

Considérons les ondes qui après réflexion se rejoignent en se déplaçant suivant BC et comparons la distance de chaque point AA''' au point C. Les différentes routes sont ABC, A'B'C, A''B''C, etc...

Soit BN perpendiculaire à A'B' : prolongeons A'B' jusqu'en D, D est l'image de B à travers le plan B'. Comme B'B = B'D et A'N = AB la différence entre A'B'C et ABC est égale à ND., c'est-à-dire à $2\ d \sin\theta$.

De même A''B''C diffère de A'B'C de $2\ d \sin\theta$, etc.

Si DN est égal à une longueur d'onde ou à un multiple entier d'une longueur d'onde, tous les trains d'ondes réfléchis par ppp sont dans la même phase, et leur amplitude s'ajoute. Si DN diffère, mais peu, d'une longueur d'onde (par exemple d'un millième) les réflexions successives donnent toutes une phase différente et l'amplitude résultante est pratiquement nulle.

Nous voyons par suite que si un train d'onde monochromatique frappe la face d'un cristal, c'est seulement si l'angle d'incidence a une certaine valeur que la réflexion a lieu. Ces valeurs sont données par :

$$\lambda = 2\ d \sin\theta_1$$
$$2\ \lambda = 2\ d \sin\theta_2$$
$$3\ \lambda = 2\ d \sin\theta_3$$

La réflexion suivant l'angle θ_1 est dite de premier ordre ;

La réflexion suivant l'angle θ_2 est dite de deuxième ordre, etc. (par analogie des spectres donnés par des lignes, les réflexions sont souvent appelées premier, deuxième, troisième spectre).

Si le cristal est lentement tourné de façon que

la'ngle d'incidence croisse d'une façon continue, en général il n'y a pas de faisceau réfléchi; mais si l'angle prend les valeurs $\theta_1, \theta_2, \theta_3$, il y a réflexion des rayons. Passant ensuite à une autre face du cristal qui a une distance différente les rayons monochromatiques seront réfléchis quand :

$$\lambda = 2\ d'\ \sin\theta'_1$$
$$2\ \lambda = 2\ d'\ \sin\theta'_2 \text{ etc...}$$

Si nous mesurons les angles θ_1, θ_2, θ_3, et si nous savons à quel ordre de réflexion ils sont relatifs, nous obtenons une relation entre la longueur d'onde et d la constante de la grille. En employant la même face d'un cristal on peut comparer les longueurs d'ondes monochromatiques ; en employant la même longueur d'onde on peut comparer d pour différents cristaux, ou pour différentes faces d'un même cristal. Ainsi nous pouvons d'un seul coup déterminer la structure d'un cristal et analyser un faisceau de rayons X.

L'instrument qui servira sera un « Spectromètre » à rayon X. Afin de donner quelques idées des ordres de grandeur des quantités considérées, voici quelques résultats obtenus avec le spectromètre à rayons X, en prenant par exemple les rayons du Palladium (c'est-à-dire émis par une anticathode de Palladium) à travers le sel marin. Nous verrons que la distance des plans parallèles aux faces du cube est 2.81×10^{-8}. Si les rayons du Palladium sont réfléchis suivant une série d'angles (5°,9 — 11°,85 — 18°,15) suivant lesquels la réflexion est exceptionnellement forte, il est clair que pour une radiation monochromatique, ce sont là les premier, deuxième, troisième spectre de diffraction ; or, nous constatons que sin 5,9° : sin 11,85° sin 18,15° : : 1 : 2 : 3 avec une grande approximation.

La longueur d'onde étant donnée par l'équation :

$$n\lambda = 2\ d\ \sin\theta$$

nous avons par suite en considérant le premier spectre :

$$\lambda = 2 \times 2{,}81 \times 10^{-8} \sin 5°9 = 0{,}576.10^{-8} \text{ cm.}$$

Il est important de noter la grandeur relative de la constante de la grille d et de la longueur d'onde. La première quantité peut être assez petite comparée à la dernière pour qu'aucune valeur de θ ne satisfasse à $\lambda' = 2\ d \sin\theta$ puisque $\sin\theta$ est toujours plus petit que l'unité. Dans ce cas, il y a un vide. La valeur de d est quelquefois plus grande que la longueur d'onde. Les plans que nous avons choisis sont de matière simple et les espaces entre eux sont larges. En considérant la réflexion sur des plans plus complexes, les distances deviennent de plus en plus petites, et finalement d est trop petit pour qu'il soit possible de trouver un angle satisfaisant aux conditions.

Les conditions de réflexion sont donc limitées. La réflexion est possible seulement : 1° si la distance des plans est suffisamment grande, et 2° si les plans son convenablement inclinés sur le faisceau incident.

En résumé, si une pulsation tombe sur un cristal, elle est plus ou moins réfléchie par les plans du cristal suivant lesquels on peut grouper les particules. L'énergie émise peut être concentrée dans certaines directions. Si le rayonnement est formé d'une série de longueurs d'onde, chacune d'elles peut être diffractée suivant une direction de réflexion.

Pour une série nombreuse de pulsations, le rayonnement est comparable à une *lumière blanche*. Si le cristal est orienté, la radiation blanche est réfléchie en une série de pinceaux étroits et c'est ce qui donne les spots dans les photos originales de Laue. Chaque plan réfléchit quelque chose, mais en général plus les plans deviennent complexes, moins ils réfléchissent et la réflexion peut devenir trop faible pour être perçue.

Mais si la lumière qui tombe sur le cristal est monochromatique, l'effet est beaucoup plus restreint. Pour chaque série de plans il y a seulement les angles satisfaisant à la formule :

$$n\lambda = 2\ d\ \sin\theta$$

qui produisent la réflexion. C'est cette condition qui distingue la grille de cristal du réseau ordinaire. Ce dernier quel que soit l'angle d'incidence, donne une série de spectres. Le cristal doit être exactement maintenu sous l'angle convenable et ne peut donner qu'un spectre d'un seul ordre en même temps. La réflexion d'une vibration monochromatique par ce moyen donne plus d'information sur la structure du cristal qu'une radiation blanche. En observant l'angle de réflexion, nous avons une relation entre λ et d, et en répétant ceci pour les différentes faces du cristal, nous avons un renseignement sérieux sur sa structure. Le spectromètre à rayons X a déjà déterminé les λ des divers types de rayons X et l'arrangement des atomes dans chaque cristal.

II

Spectromètre à rayons de Bragg.

Principe. — L'appareil comprend : 1° l'ampoule à rayons X ; — 2° un plateau mobile sur lequel on place le cristal ; — 3° une chambre d'ionisation reliée à un électroscope Wilson.

Les rayons diffractés par le cristal sont reçus dans la chambre d'ionisation et leur densité est mesurée par la déviation de l'électroscope Wilson.

Détails pratiques. — L'ampoule est dans une boîte en bois recouverte de plomb (5 mm. d'épaisseur près de l'appareil). Une fente percée dans la boîte permet d'avoir un pinceau fin de rayons. Une deuxième fente que l'on peut plus ou moins approcher du cristal permet de diminuer l'ouverture de ce

pinceau. Les déplacements du plateau et de la chambre se lisent sur un cercle gradué (vernier, et vis tangentielle pour les tous petits déplacements).

La chambre, en acier (15 cm. de long et 5 cm. de diamètre) est fermée par une plaque de plomb portant une fenêtre d'aluminium (1 cm. de diamètre). Le gaz à ioniser employé est : 1° de l'air pour les rayons peu pénétrants; — 2° SO^2 dix fois plus absorbant que l'air, employé pour les rayons plus pénétrant; — 3° le bromure de méthyl encore plus absorbant.

Une bonne réflexion doit faire abaisser les feuilles d'or de l'électroscope de 15 divisions environ en une seconde.

Modes d'emploi : 1° *Cristal immobile. Chambre d'ionisation mobile et Spectre.* — Les bords extrêmes du faisceau tombent sur le cristal sous des angles différents. Il leur correspond deux faisceaux réfléchis A et B relatifs à deux longeurs d'onde différentes données par

$$\lambda = 2\, d \sin \theta.$$

La radiation est donc analysée suivant un spectre A B. On peut le reconnaître avec la chambre d'ionisation, ou encore avec une plaque photographique. Cette dernière méthode a été employée par Moseley[1] qui faisait d'ailleurs tourner le cristal d'une manière uniforme au moyen d'un mouvement d'horlogerie. M. de Broglie a employé une variante de cette méthode[2].

2° *La chambre tourne avec une vitesse uniforme double de celle du cristal.* — Le rayon réfléchi est ainsi toujours reçu par la chambre d'ionisation. La méthode a été utilisée pour déterminer les spectres des diverses anticathodes et la constante du cristal.

3° Le *cristal tourne, la chambre est immobile, mais a une fenêtre large.* Le pinceau incident est rendu très fin au moyen de deux fentes parallèles éloignées. Quand le cristal tourne, des longueurs d'onde voisines sont réfléchies dans la chambre d'ionisation, on met ainsi en évidence les « doublets ».

Précision des mesures. Pour deux positions très

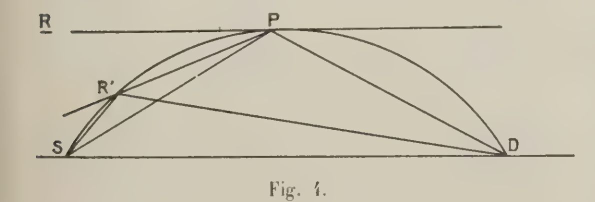


Fig. 4.

voisines du cristal on peut trouver deux points sur sa face, pour lesquels un rayon issu de la source S tombe sous le même angle. En effet, soit S la source, D la fente de la chambre d'ionisation et PR le cristal dans sa position initiale SP = PD.

Traçons l'arc de cercle SPD et soit PR′ une nouvelle position du cristal. Il est facile de voir sur la figure que le rayon SR′ se réfléchit suivant R′D. Il fait avec la nouvelle position PR′ du cristal le même angle que SP avec PR. Il est donc relatif à la même longueur d'onde. Ainsi la position de la chambre est mieux définie que celle du cristal. Celle-ci l'est d'autant mieux que le pinceau est plus fin.

Irrégularités des surfaces réfléchissantes. — Si la face du cristal n'est pas plane, le faisceau réfléchi s'élargit. Il y a avantage à ce que le faisceau incident soit alors le plus aigu possible; on peut arriver ainsi facilement à tripler l'intensité du rayonnement réfléchi.

Pour juger de la planéité d'une surface cristalline, il suffit de considérer la courbe de l'ionisation en en fonction de l'angle d'incidence, autour d'une longueur d'onde. La courbe présente une pointe d'autant plus aiguë que la surface est plane.

Pouvoir séparateur. — La formule :

$$n\lambda = 2\, d \sin \theta.$$

montre que pour deux longueurs d'onde très voisines les différences correspondantes de sin θ sont proportionnelles à l'ordre du spectre. De plus.

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2\, d \cos \theta} = \frac{tg\, \theta}{\lambda}$$

devient infini si $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Il y a donc avantage à étudier les réflexions d'ordre élevé. On pourra mettre ainsi en évidence des « doublets ».

III

Analyse de la structure d'un cristal.

Il y a trois types de faces qui sont plus développées dans le cristal cubique que dans tout autre. Si le cristal croît régulièrement avec les faces d'un de ces types, nous obtenons le *cube*, le *dodécaèdre rhombique* ou *l'octaèdre*, suivant que les faces ont pour indice 100, 110 ou 111. Les cristaux avec d'autres faces sont très rares dans le système cubique, et en faisant des recherches avec le spectromètre, ce sont des faces simples que l'on étudie naturellement en premier lieu.

La figure 5 donne le résultat de l'examen de deux cristaux cubiques KCl. et NaCl. Leur ressemblance fait supposer qu'ils sont construits de la même façon. Ce sont deux exemples de cristaux isomorphes RX (R Lithium, K, Na, Tu, Coes, et (X = Fl., Cl., Br. I). Les spectres relatifs à des faces se correspondant,

1. *Phil. Mag.*, décembre 1913 et avril 1914.
2. De Broglie, *Radium* 1913.

ont une grande ressemblance, nous pouvons ainsi en déduire une structure identique.

Pour chaque face λ et d sont réunis par :

$$n\lambda = 2d \sin. \theta.$$

Considérons la première réflexion sur la face 100 dans chaque cas. Nous avons :

$$2d_1 \frac{\sin 10^\circ 45}{2} = \lambda \qquad d_1 = 5{,}48\lambda$$

d'où

$$2d_2 \frac{\sin 11^\circ 8}{2} = \lambda \qquad d_2 = 4{,}85\lambda$$

Donc KCl. est à une échelle plus grande que NaCl. ou encore : la molécule de KCl. occupe plus de volume que celle de NaCl. Le rapport des volumes est égal au rapport des deux volumes moléculaires des cristaux, le volume moléculaire étant le poids moléculaire divisé par le poids spécifique,

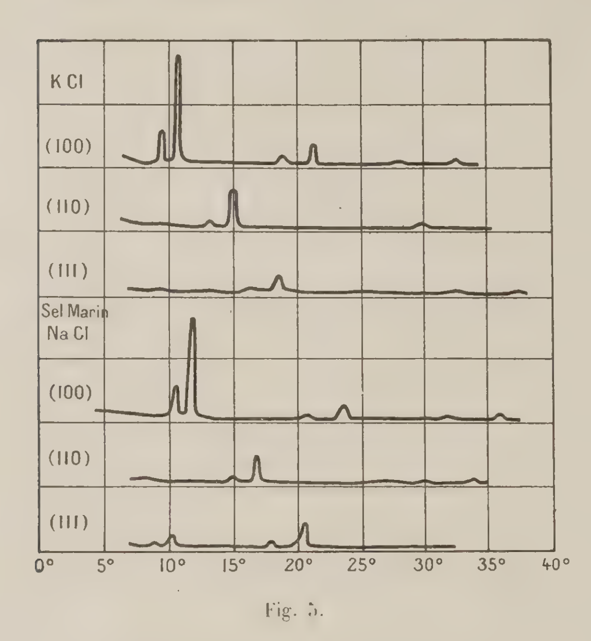


Fig. 5.

$$\frac{d_1^3}{d_2^3} = \frac{\text{Vol. moléc. de K Cl}}{\text{Vol. moléc. de Na Cl}} = \frac{M_1/\rho_1}{M_2/\rho_2}$$

ou encore la quantité :

$$d \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}}$$

est la même pour les cristaux ou pour tous les membres d'une même série. En effet :

$$\text{K Cl} \quad d\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1{,}63\lambda \qquad \text{KBr} \quad d\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1{,}63\lambda$$

$$\text{NaCl} \quad d\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1{,}62\lambda$$

Ainsi les structures de KCl. de NaCl et de KBr sont analogues.

Examinons les relations qui existent pour les trois faces d'un même cristal KCl. Imaginons un point à chaque sommet du cube.

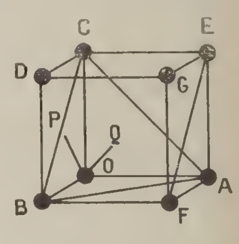


Fig. 6 (*a*).

Les plans 100 sont parallèles à OBDC et leur distance est égale à OA (fig. 6 *a*).

Les plans 011 sont parallèles à CBFE et leur distance est OP. Les plans 111 sont parallèles à ABC et leur distance est OQ perpendiculaire de O sur ABC.

Pour le simple espace cubique, nous avons la relation :

$$\frac{1}{d\ 100} : \frac{1}{d\ 110} : \frac{1}{d\ 111} = \frac{1}{OA} : \frac{1}{OP} : \frac{1}{OQ} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}.$$

Or, avec KCl. nous obtenons la relation :

$$\frac{1}{d\ 100} : \frac{1}{d\ 110}\ \frac{1}{d\ 111} = \sin 5^\circ 22 : \sin 7^\circ 30 : \sin 9^\circ 05$$
$$= 0{,}0910 : 0{,}1272 : 0{,}1570$$
$$= 1 \quad : 1{,}40 \quad : 1{,}74$$
$$= 1 \quad : \sqrt{2} \quad : \sqrt{3}.$$

La structure de K.Cl est donc un cube simple.

Cube à face centrée. — Nous avons dessiné un cube avec une échelle deux fois plus grande pour des raisons que nous allons dire plus haut. $d100$ et $d110$ sont égaux aux valeurs précédentes, mais $d111$ est double.

Le plan 111 passe en effet par DEF ou A′B′C′ (fig. 6*b*).

Cube centré. — d 100 et d 111 sont les mêmes

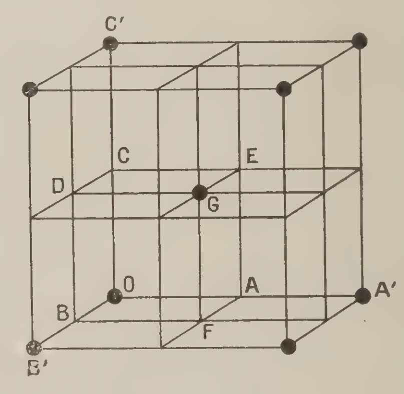


Fig. 6 (*c*).

que dans le simple espace cubique et d 110 est le double.

En Résumé :

Espace cubique :

$$\frac{1}{d : 100} : \frac{1}{d : 110} : \frac{1}{d : 111} :: 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

Cube centré . . . . . . $:: 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3}$

Cube à faces centrées . $:: 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$

KCl est un espace cubique simple.

NaCl Il y a à première vue une difficulté à voir à quel système son réseau appartient.

Le spectre suivant le plan 111 est d'un nouveau type.

Il y a une première réflexion faible,
. . . . seconde . . . . forte,
. . . troisième . . . faible,
. . . . quatrième . . . forte.

KCl ne donnait pas ces irrégularités.

En jugeant d'après la forte réflexion 21° de NaCl dans le plan 111 (fig. 5) nous assignerons à NaCl un réseau

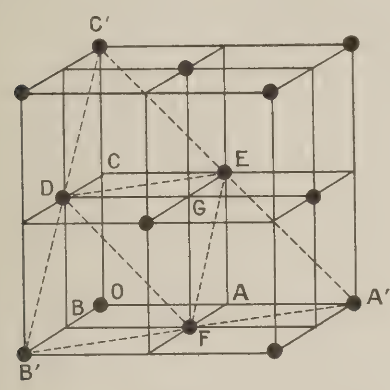


Fig. 6 *b*.

cubique simple comme pour KCl, mais en jugeant d'après la position de la réflexion du premier ordre (11°), nous lui assignerons un réseau à face centrée (fig. 6 *b*).

La différence entre NaCl et KCl suggère que les centres diffractants qui sont rangés suivant un espace cubique dans KCl ne sont pas les molécules, car si c'étaient elles, NaCl donnerait la même chose. Dans la

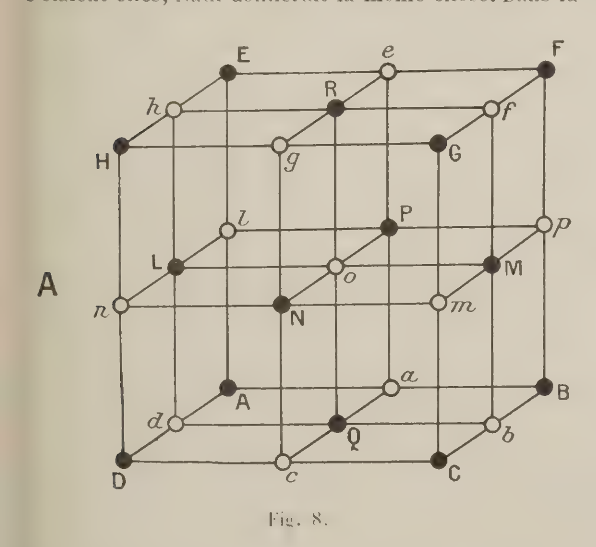


Fig. 8.

série NaCl, KCl, KBr, KI, KCl seul donne un spectre simple.

Si nous nous rappelons que l'effet des atomes sur l'émission des rayons X est supposé proportionnel au poids atomique, on peut expliquer la conduite spéciale de KCl. Les atomes de Cl et de K ont des masses égales et sont des centres de diffraction identiques. Nous supposons ainsi que la structure est celle de la figure 8 A.

Les deux séries de particules représentent les séries métal (K et Na) et halogène (Cl, Br, I). Les points blancs forment un espace à face centré (NaCl). Si les atomes sont identiques au point de vue de la production de rayons X, la structure se réduit directement à un cube. Considérons le diagramme suivant (fig. 8 B).

Les plans 100 contiennent des atomes de deux sortes; comme nous comparons KCl et NaCl appelons le métal R. Le plan 100 contient R et Cl. Les plans 110 sont construits de la même manière, mais leur distance est plus petite dans le rapport $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Les plans 111 sont de nature différente et contiennent alternativement des atomes de Cl et de métal R.

Si nous réfléchissons les Rayons X par le plan 111 et si la distance $d\,111$ est celle d'un plan d'une espèce à un plan d'une autre espèce, la première réflexion est donnée par :

$$\lambda = 2\, d\, 111 \sin \theta.$$

A mi-chemin des plans Cl sont des plans R. Consi-

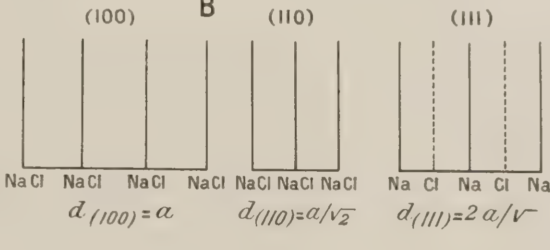


Fig. 8.

dérons le système formé uniquement par les plans Cl et soit $d' = 2d$, la distance de deux plans Cl consécutifs. La première réflexion de ce système aura lieu pour l'angle θ' tel que :

$$\lambda = 2\, d' \sin \theta'$$

et comme $d' = 2\, d$ on a sensiblement $\theta' = \frac{\theta}{2}$.

Mais à mi-chemin des plans Cl sont les plans R qui donnent pour leur premier système de réflexion des ondes en opposition de phase avec les précédentes. Leur effet tendra donc à supprimer l'effet de la première réflexion des plans. Il en sera de même pour les réflexions d'ordre impair. Les réflexions d'ordre pair au contraire seront renforcées, c'est-à-dire les réflexions obtenues en considérant deux plans consécutifs Cl et R. Car l'angle θ' défini par :

$$2n\lambda = 2d' \sin \theta'$$

est le même que l'angle θ défini par $n\lambda = 2d \sin \theta$ puisque $d' = 2d$. Donc si les plans Cl et les plans P

ont même pouvoir réfléchissant, la première réflexion faite sous l'angle $\theta' = \frac{\theta}{2}$ n'aura pas lieu. Mais s'ils ont des pouvoirs réfléchissants différents, on observera une réflexion. Son intensité sera la différence des intensités des deux réflexions composantes des plans R et Cl.

L'effet est apparent dans le spectre (111) NaCl qui contient des plans de Na (23) alternant avec des plans de Cl (35).

Dans KCl (111) les poids atomiques (39 et 35,5) sont voisins pour que les spectres d'ordre impair soient absolument coupés. Le cristal se conduit comme si la distance d 111 était celle entre le plan R et le plan Cl et nous obtenons des résultats (avec ce que l'on observe d'autre part pour 100 et 110) tendant à donner à KCl un réseau cubique simple.

En résumé : Si les plans successifs parallèles à la face sont identiques au point de vue de l'émission des Rayons X [1] la réflexion diminue régulièrement en intensité, quand l'ordre croît, et s'il n'y a pas cette régularité, c'est que les plans ont des constitutions différentes.

ZnS :

La blende cristallise dans le système cubique. Le diagramme du spectre est donné dans la figure 9.

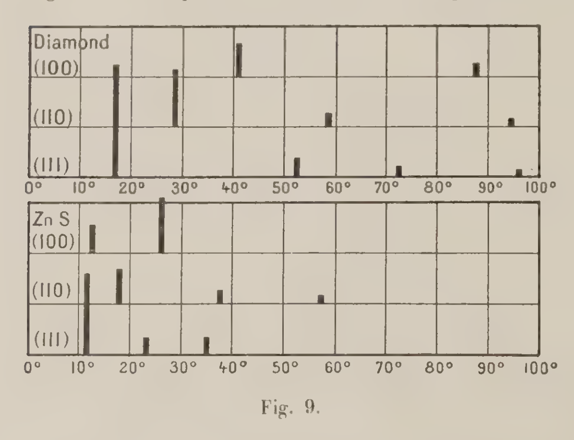


Fig. 9.

1° Les spectres du 1er ordre ont pour les trois faces la même position relative que dans NaCl;

2° Le rapport des sinus des angles est :

$1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$: donc cube à face centrée.

3° De plus, avec

$$\rho = 4{,}06$$
$$M = 97$$
$$\theta\ 100 = 12°{,}20$$
$$d \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1{,}64\,\lambda$$

il y a donc autant d'atomes de zinc et de soufre dans l'unité cubique de la structure que d'atomes de Na et Cl dans l'unité cubique de NaCl. L'arrangement des atomes dans les deux cas peut être identique.

1° Le spectre indique un espace à face centrée;

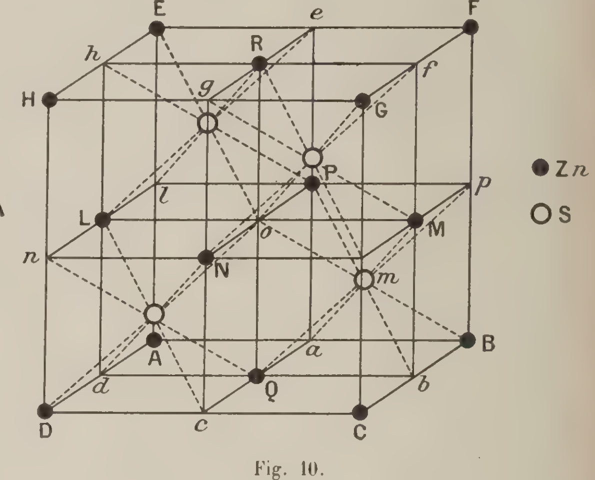


Fig. 10.

2° La comparaison avec NaCl montre qu'une molécule est associée à chaque point du réseau. Nous placerons les atomes de ZnS sur un espace cubique à face centrée.

Où placerons-nous le zinc?

Dans ZnS le spectre de 110 décroît régulièrement; donc les atomes de S doivent être dans les plans de 110 comme ceux de Zn.

Les plans (100) ont un premier spectre faible comme les plans (111) du sel marin.

Donc les plans (100) de S doivent alterner avec ceux de Zn et tendent à supprimer le premier spectre. Ainsi un atome de S est dans le plan 110, mais à mi-chemin des plans (100) (fig. 10 A.); il doit être placé au centre d'un des cubes élémentaires suivant lesquels le cube peut être décomposé.

La structure du sel marin, donnée figure 8 A peut être regardée comme composée de l'intersection de deux espaces cubiques à face centrée. Les atomes de Na sont rangés suivant l'un et ceux de Cl suivant l'autre, et ils s'emboîtent comme il a été dit.

De même supposons un espace à face centrée pour le zinc et un autre pour le soufre, mais de façon que les atomes de soufre soient au centre des cubes élémentaires dont nous avons parlé. Nous avons la figure 10 (A). La représentation de la figure 30 à 3 dimensions est si compliquée que l'on n'a pu montrer que 4 atomes de S dans la figure. Dans la figure 10 (B), l'arrangement des plans parallèles à (100), (110), (111) est montré. Le zinc et le soufre sont dans le même plan (110) et la structure simple de ce plan donne une série régulière de spectres (fig. 9). L'arrangement des plans 100 est semblable à celui des plans 111 du sel marin (Voir fig. 8).

Le premier spectre correspond à la distance

1. Soit qu'ils contiennent une seule sorte d'atome, soit parce qu'ils en contiennent deux ou plusieurs sortes, mais également répartis dans les deux plans.

d 100 entre le zinc mais est plus faible comparée au second. La différence entre le pouvoir réflecteur du zinc (65) et du soufre (32) est plus forte qu'entre le Cl (35,5) et le Na (23). Pour le premier spectre de ZnS : 100 est plus forte comparativement à celle du

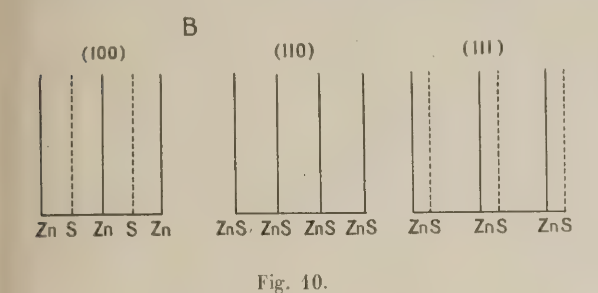


Fig. 10.

sel marin (111). Autrement, les deux cas sont semblables.

Les plans 111 sont d'un nouveau type ; les espaces entre les plans S étant tels que la distance Zn-Zn est 4 fois la distance de Zn-S.

Il n'est pas difficile de voir l'influence de cela sur le spectre. Quoique les plans de S soient entre les plans de Zn, il n'y a pas de raison pour qu'ils suppriment la réflexion de premier ordre. En fait, la première réflexion est intense. Mais pour la seconde, les ondes des plans de S sont exactement en opposition de phase avec celles des plans Zn.

Pour ces angles, le train d'ondes réfléchi par un plan Zn est de 2λ en retard sur le train suivant, c'est-à-dire leur phase diffère 4π. La différence de phase entre Zn et S est du quart de ceci, c'est-à-dire de π, c'est-à-dire que les deux trains sont en opposition de phase. Nous prévoyons donc que la deuxième réflexion est faible par rapport à la première et à la troisième.

Le *diamant*[1] est du carbone cristallisé dans le

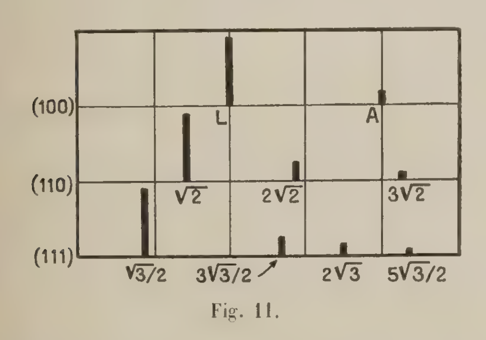


Fig. 11.

système cubique. Le spectre des faces 100, 110 et 111 est donné figure 11.

Le sinus des angles des premiers spectres sont entre eux comme :

$$2 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$$

1. A. Bragg et W. L. Bragg. *Proc. Roy. Soc.*, 89-277.

Ce n'est pas le rapport connu. Cependant le spectre réfléchi par la face 111 est remarquable en ceci qu'il n'y a pas de trace de spectre de deuxième ordre, mais le premier et le troisième, le quatrième et le cinquième sont bien formés.

On explique ceci par un arrangement spécial des atomes. Dans Zn S, le second spectre 111 était faible par suite des plans de S qui s'intercalaient au quart des plans de Zn, mais le deuxième spectre n'était pas tout à fait annulé à cause des poids atomiques 32 (soufre) et 65 (zinc). Si les plans avaient été parfaitement identiques, le deuxième spectre aurait été parfaitement dissipé. De plus, les premiers spectres 100 sont annulés si tous les plans 100 sont identiques (voir fig. 9) ; c'est le cas du *diamant.*

Substituons du C à l'atome de Zn et de S. Les plans parallèles à 100 sont serrés et rejettent le premier spectre plus loin que les autres séries de plans. Les plans (110) sont $\sqrt{2}$ fois et les plans 111 $\frac{4}{\sqrt{3}}$ fois moins serrés que les plans 100.

Notre arrangement explique les trois positions des premiers spectres de chaque face et le fait que la face 111 n'a pas de second spectre. L'arrangement montre de plus un point important : doit-on assigner un nombre exact d'atomes à chaque unité cubique de la structure ?

Si nous remplaçons par un atome de C les atomes de Zn et de S, le diamant doit satisfaire à la relation entre *d*, *p*, et M. Comparons le diamant avec ZnS, nous devons comparer la masse de deux atomes de C avec celle de la molécule de ZnS si l'échange se fait par atome.

Prenons alors $M = 24$, $d = 3{,}51$. Pour ZnS la distance *d* était calculée d'après la position du premier spectre. Ceci nous manque dans le cas du diamant. Pour le diamant la distance correspondante *d* est double de celle des plans successifs : elle est donnée par :

$$2\lambda = 2d \sin 19^{\circ}$$
$$d = 3{,}06\lambda$$

d'où

$$d\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} = 1{,}62\lambda$$

comme plus haut. Donc la blende et le diamant ont le même nombre d'atomes dans chaque cube unité.

La structure du carbone est donnée par deux réseaux à face centrée se pénétrant. Chaque atome de C du réseau B est entouré de quatre atomes de C du réseau A arrangés en tétraèdre et vice versa, de même que chaque atome de S est entouré de quatre atomes de Zn (fig. 10). Pour se représenter cela, on n'a qu'à imaginer une *translation du cube de la moitié d'une diagonale.* Cela suggère un moyen simple de considérer la structure. Nous pouvons dessiner des chaî-

nons d'atome à atome, de façon que chaque atome de C soit lié aux 4 atomes de C qui l'entourent.

Ca F². — Spectre identique à celui du diamant. Le Ca est suivant un réseau à faces cubiques centrées où le Fluor occupe le centre comme le S dans la blende (fig. 10). Dans ce cas, nous avons deux fois plus d'atomes de Fluor que de Calcium. Nous pouvons alors placer les atomes de Fluor au centre de tous les petits cubes au lieu de la moitié des cubes comme dans le cas de la blende.

Les arrangements des atomes donnent la vraie valeur du volume moléculaire du spath Fluor comme dans le cas des autres cristaux (fig. 11).

Le spectre du Fluor a un intérêt par suite des raisons suivantes. Il faut noter que dans ce cas, comme dans celui du diamant, le premier spectre 100 et le deuxième spectre 111 sont absolument éteints. Dans le diamant les plans 100 appartenant au réseau A sont intercalés entre les plans appartenant au réseau B (de nature identique) et le premier spectre disparaît. Dans le cas de $Ca F^2$, les plans de Ca s'intercalent entre les plans contenant 2 fois autant d'atomes de Fluor, et la disparition observée du premier spectre provient du fait que les plans de Ca et de Fl ont même pouvoir réfléchissant, on peut comparer de la même façon le carbone au carbone dans le diamant, K et Cl dans KCl, et Ca et F^2 dans $Ca F^2$. K et Cl. s'équivalent à peu près comme poids. De même Ca = 40 équivaut à F + F = 19 + 19 = 38. Ceci suggère que le pouvoir réflecteur des plans est proportionnel à la masse par unité de surface.

D'autres exemples corroborent cette façon de voir, ce qui simplifie beaucoup l'analyse des structures compliquées.

Dans la série de cristaux que nous avons considérés, nous avons lié les angles de réflexion de la face 100 de chaque cristal avec la quantité $d\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}}$. Cette quantité a la même valeur 1,62 λ pour chaque membre de la série. La constance de cette quantité montre que la forme du cristal d'une série continue est la même. Il est à croire que la structure est intimement liée à la disposition des atomes dans le cristal.

Il peut y avoir dans le cristal une légère distorsion que le spectre ne montre pas, mais l'ordonnance des atomes est bien comme nous l'avons présentée.

Ceci posé, nous pouvons calculer la longueur d'onde de la radiation considérée. Soit *un espace cubique à face centrée.* L'unité cubique de ce réseau, qui est représentée par la fig. 6 *b*, a quatre *points associés avec lui*, c'est-à-dire que dans un volume donné de l'espace il y a quatre fois plus de points que le volume contient de cubes élémentaires. Le cube entier a en effet 8 points aux 8 sommets, chacun d'eux est commun cependant à 8 cubes en tout, ce qui fait que ces 8 points comptent pour un finalement. Les 6 points des faces sont communs à 2 cubes. Ils sont donc réduits à 3 et le nombre total de points associés avec le cube est de 4.

Chacun des 8 petits cubes de la fig. 6 *b* peut être associé avec 1/2 point. Nous avons étudié ensuite la structure de divers cristaux et avons trouvé associé avec les petits cubes.

$$\frac{K\,Cl}{2}, \frac{Na\,Cl}{2}, \frac{Zn\,S}{2}, C, \frac{Ca\,F^2}{2}.$$

Si m est la masse de l'atome d'hydrogène en gramme, M le poids moléculaire de la substance, la masse associée avec l'unité cubique de la structure est

$$\frac{m.\,M.}{2}$$

D'un autre côté le volume du cube élémentaire est égal à $(d\,100)^3$ si $\lambda = 2\,d\,100 \sin\theta$. Si la densité du cristal est ρ, la masse de l'unité cubique est $\rho\,(d\,100)^3$. Nous avons donc :

$$\frac{1}{2}\,M\,m = \rho\,(d\,100)^3$$

C'est naturellement par simple coïncidence que pour 4 de ces cristaux la 1/2 de la molécule est associée avec le même cube.

Prenons le cas du sel marin, Na Cl., et substituons :

$$\frac{1}{2}\,M = 29{,}25 \quad m = 1{,}64.10^{-24} \text{ grammes } \rho = 2{,}17.$$

Nous obtenons :

$$d\,100 = 2{,}80 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

d'où $\lambda = 0{,}576.\ 10^{-8}$

et puisque $d\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}}$ est approximativement constant pour tous ces cristaux, tous donnent la même valeur pour λ.

Supposons que nous étudions un nouveau cristal cubique dont la structure nous est inconnue, par exemple : NH^4Cl. Le premier spectre de la face 100 apparaît pour l'angle 4°25, d'où

$$0{,}576.\ 10^{-8} = 2\,d\,100 \sin 4°25$$

$$d\,100 = 3{,}88 \times 10^{-8} \text{ cm.};$$

$$\rho\,(d\,100)^3 = 88{,}2\ 10^{-24} \text{ grs.}$$

Or la masse de la molécule NH^4Cl est égale à :

$$1{,}64.\ 10^{-24}.\ 53{,}5 = 87{,}8.\ 10^{-24} \text{ grs.}$$

Il est donc clair que chaque unité cubique de la structure contient une molécule (et non 1/2 comme plus haut) et ceci est la première chose à considérer lorsqu'on arrange les atomes d'après le spectre.

Ainsi, une fois déterminée la valeur absolue de la

longueur d'onde des rayons X employés nous pouvons mesurer l'espace cristallin que nous voulons. Nous sommes capables de mesurer la cellule élémentaire et de trouver la masse contenue dans celle-ci, en multipliant le volume par la densité du cristal. En comparant avec la masse moléculaire connue on voit si la molécule tout entière est contenue dans le volume de la cellule. Ceci acquis, l'étude du spectre pour différentes faces donne la disposition des atomes dans l'unité cellulaire et nous aurons ainsi la structure du cristal.

[Manuscrit reçu le 3 août 1919.]

ANALYSES

Radioactivité

Sur la composition du noyau atomique et sa tendance à la décomposition. — Kossel (W.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 265]. — On peut se demander si tous les atomes ne sont pas composés de noyaux d'hélium (de masse 4 et de charge 2 e) se désintégrant les uns dans le autres avec émission d'un rayon α. Cette hypothèse peut très bien s'admettre pour les éléments C, O, Na, Mg, Si, S. Mais à partir d'un certain rang dans le tableau périodique on est amené à penser qu'il existe dans chaque atome, outre un certain nombre N de noyaux d'hélium, quelques électrons supplémentaires; leur nombre Z est par définition égal à $\frac{A}{2} - N$, si A désigne le poids atomique.

M. Kossel a construit la courbe qui représente Z en fonction de A. Cette courbe est remarquablement rectiligne sur la plus grande partie de son parcours. La partie initiale se confond avec l'axe des abscisses, les premiers éléments du tableau périodique ne contiennent donc pas d'électrons associés aux noyaux d'hélium; ils ne sont pas susceptibles de rayonnement β, propriété qui n'apparaît qu'à partir du poids atomique 40 (potassium).

La régularité de la courbe indique que la constitution progressive des éléments à l'aide de noyaux d'hélium de plus en plus nombreux, nécessite pour la stabilité une teneur progressive bien déterminée d'électrons destinés à maintenir les noyaux en équilibre. Toutefois la courbe présente des paliers assez marqués au voisinage des valeurs $Z = 2, 6, 12$, ce qui semble indiquer des valeurs privilégiées du nombre d'électrons capables d'assurer la stabilité de l'atome.

En appliquant les idées qui précèdent et en étendant son diagramme à l'ensemble des corps radioactifs, M. Kossel arrive à énoncer la loi suivante : Plus un noyau atomique contient d'électrons, plus vite il se décompose avec rayonnement β, et moins il a de chances de se décomposer avec rayonnement α. Cette loi a le même degré de validité que les règles empiriques de Fajans[1].

L. Bloch

Sur la radioactivité du rubidium. — Hahn (O.) et Rothenbach (M.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 154]. — 1° On n'a trouvé aucune raison d'admettre l'existence d'un isotope actif du rubidium à courte durée de vie, ni d'une impureté active séparable du rubidium ;

2° On a comparé les rayons β du rubidium à ceux d'autres corps radioactifs au point de vue du coefficient d'absorption dans l'aluminium. La valeur de ce coefficient est 347 cm^{-1}. L'épaisseur d'aluminium qui réduit le rayonnement de moitié est 0,020 mm. pour le rubidium, tandis qu'elle est 0,022 et 0, 015 mm. pour le radium et l'UrX_1;

3° L'activité du rubidium est 1 : 15 de celle de l'uranium (la comparaison étant faite sur les rayons homologues de l'UrX_1). Elle est 1 : 10 de celle du thorium;

4° Il suit de là que la durée de vie du rubidium est de l'ordre de 10^{11} années. Celle du potassium serait de 3 à 7 fois plus longue. L'application aux métaux alcalins des lois générales des transformations radioactives laisse prévoir une transformation du rubidium en strontium, du potassium en calcium, et peut-être du césium en baryum. Le contrôle de ces hypothèses est actuellement très difficile : on ne connaît pas de minerai de rubidium, et pour les feldspaths potassiques on rencontrerait de grandes difficultés analytiques dans la séparation des traces de calcium. Bien qu'on n'ait trouvé jusqu'ici aucune radioactivité du césium, c'est encore sur un minerai de césium (pollux) qu'il serait le plus intéressant de faire porter les recherches pour voir si ce minerai ne contiendrait pas des traces d'un baryum à poids atomique plus faible que le poids normal.

L. Bloch.

Sur le protactinium et la durée de vie de l'actinium. — Hahn (O.) et Meitner (L.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 127]. — Mme Curie, dès 1911, avait évalué à 30 ans environ la durée de vie de l'actinium. Ce résultat a pu être contrôlé par de nouvelles mesures depuis que l'on connaît le *protactinium*, substance mère de l'actinium, qui est un homologue supérieur du tantale et un isotope de l'Ur X_2. Le protactinium émet des rayons α dont le parcours est de 3,14 cm et sa durée de vie est très longue (comprise entre 1200 et 180 000 années).

Une préparation très pure de protactinium a été étudiée au point de vue de son activité α depuis l'instant de sa production jusqu'au vingtième mois. La loi de croissance de l'activité, à part quelques irrégularités initiales, s'est montrée sensiblement logarithmique et a permis de conclure, pour la durée de vie de l'actinium, à un nombre voisin de 20 ans (à 10 pour 100 près).

Le même nombre a été déterminé par l'observation, prolongée durant 6 ans, de la décroissance de l'activité de l'actinium.

Ce nombre peut s'accorder avec le résultat, en apparence très différent, obtenu par Soddy et Cranston [*Proc. Roy. Soc.*, **94** (1918) 384], qui ont isolé le protactinium de la pechblende par sublimation du chlorure. En admettant que le rendement de cette séparation ait été égal à l'unité, les auteurs ont été amenés à attribuer à l'actinium une durée de vie de 5000 ans. Si cette durée doit,

1. Voir *Le Radium*, **10** (1913) 171.

comme il semble, être ramenée à 20 ans environ, on peut en conclure que la méthode de séparation de Soddy et Cranston n'a qu'un rendement de 0,5 pour 100.

L. Bloch.

Électronique

Potentiels de résonance et d'ionisation pour les électrons dans la vapeur de cadmium. — Tate (J. T.) et Foote (P. D.) [*Bul. Bur. of Standards*, **14** (1918) 379-486]. — Ce travail poursuit pour le cadmium les recherches déjà effectuées sur le mercure [1]; la méthode employée est la même. Le potentiel de résonance atteint ici 3,88 volts, sans ionisation appréciable. Lorsque la vitesse des électrons correspond à 8,92 volts, il y a séparation d'un ou plusieurs électrons liés au noyau de l'atome. Au premier type de collision correspond l'émission de la ligne unique 3260,17. Il est probable que le spectre complet est émis à 8,92 volts. D'autre part, en appliquant à la ligne 3260,17 la relation $h\nu = eV$, on trouve pour potentiel de résonance la valeur théorique 3,79 volts fort voisine de 3,88; et en calculant le potentiel ionisant sur la base de la théorie de Bohr, en employant la fréquence $\nu = (1,5.0)$ du spectre du cadmium ($\lambda = 1378,69$ A) dans la précédente relation, on obtient la valeur 8,92 volts, qui est également en bon accord avec le nombre observé.

L. Brüninghaus.

Note sur la conductibilité électrique des métaux aux basses températures. — Silsbee (F. B.). [*Bul. Bur. of Standards*, **14** (1918) 301-306]. — On sait que les superconducteurs, placés dans un champ magnétique, ont leur résistance brusquement accrue pour une valeur déterminée de ce champ, dite valeur critique. Il en est de même lorsque, en l'absence de tout champ magnétique extérieur, on accroît la densité du courant qui traverse le fil; il y a aussi une valeur critique de la densité de courant. L'auteur confirme par le calcul l'hypothèse que le deuxième effet n'est que la conséquence de la création d'un champ magnétique par le courant lui-même. Reste à expliquer le mécanisme d'action du champ magnétique, action qui existe à la fois dans le sens transversal et dans le sens longitudinal. (Fil perpendiculaire ou parallèle aux lignes de force du champ.)

L. Brüninghaus.

Sur les phénomènes magnéto-anodiques. — Gouy (G.) [*Journal de Physique*, juillet 1916]. — Dans un gaz raréfié l'anode est, comme la cathode, le siège de phénomènes caractéristiques en présence d'un champ magnétique.

L'auteur a fait ses expériences en évitant près de l'anode les rayons magnéto-cathodiques issus soit de la cathode, soit des parois du verre. Pour cela il peut être bon de garnir l'ampoule d'une feuille de métal reliée à la cathode et où des fenêtres permettent l'observation.

L'auteur observe.

1° Un régime spiral, pour des champs de 1000 gauss environ; pour les champs faibles la spirale s'élargit.

Le sens de la spirale est celui du champ magnétisant.

2° Un régime coronal vers 1.500 gauss.

3° Une couronne séparée de l'anode par un espace obscur pour les champs supérieurs à 3.000 gauss. Quand la spirale ou la couronne rencontrent un obstacle elles le contournent. Si la couronne s'éloigne ainsi un peu trop elle revient à sa position normale en formant des zigzags suivant la loi suivante : en suivant la couronne en sens inverse de courant magnétisant on rencontre le zigzag après l'obstacle qui l'a fait naître.

L'auteur a encore remarqué les faits suivants.

1° Un rayon magnéto-cathodique rencontrant la couronne ou l'intervalle obscur qui la sépare de l'anode l'éteint complètement.

2° Il y a une chute de potentiel à l'anode (3000 volts et plus) d'autant plus que le vide est meilleur.

3° L'ionisation diminue à mesure que l'on s'éloigne de la couronne.

F. Canac.

La dilatation thermique des cristaux du système cubique. — Grüneisen (E.) [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 753]. — L'auteur compare la formule qu'il a donnée pour le coefficient de dilatation des cristaux cubiques avec celle qui a été proposée par Debye. Il montre que les petites différences entre ces formules proviennent des différences correspondantes dans les équations d'état proposées par les deux auteurs. En faisant des approximations du même ordre, on fait voir que les deux formules deviennent sensiblement identiques. Le calcul de Grüneisen, comparé aux courbes de chaleur spécifique expérimentales, permet de se faire une idée de l'ordre de grandeur de la constante b de Debye, c'est-à-dire du troisième terme du développement de la température critique Θ suivant les puissances croissantes de la dilatation.

L. Bloch.

Intensité du champ électrique et décomposition des raies de l'hydrogène au voisinage de la cathode. — Brose (E.) [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 731]. — L'auteur a eu l'idée de mesurer la chute de potentiel cathodique sans employer la méthode des sondes par simple mesure photographique de l'effet Stark sur les raies de l'hydrogène. Diagrammes représentatifs des résultats.

L. Bloch.

Remarques sur la constitution sériale des spectres d'absorption. — Vlès (F.) [*C. R.*, **168** (1919) 1044-1047]. — L'auteur a découvert, dans les spectres d'absorption de certaines solutions, des relations sériales à rapprocher du type Deslandres relatif à la répartition des têtes dans les spectres de bandes :

$$\lambda = \lambda_0 + An + Bn^2 + Cn^3 + \ldots$$

Il en donne quelques exemples : permanganate de potasse en solution aqueuse, hémoglobines, chlorophylles, chlorure de néodyme.

L. Brüninghaus.

Remarques sur la constitution de l'atome et les propriétés des spectres de bandes. — Deslandres (H.) [*C. R.*, **168** (1919) 861-868]. — L'auteur admet que les spectres de bandes sont émis, non seulement par la molécule, mais aussi par l'atome. Le modèle théorique exact de l'atome doit donc être capable d'émettre non seulement les spectres très simples de rayons X, et les spectres un peu plus compliqués de lignes, mais encore l'amas complexe de vibrations qui est le spectre de bandes. En partant de l'atome de Bohr, on peut attribuer les rayons X caractéristiques aux premiers anneaux d'électrons, les plus voisins du noyau positif, les spectres de lignes ordinaires aux anneaux extérieurs. Il paraît naturel de poursuivre et d'admettre que l'émission des bandes est attribuable à des perturbations particulières des anneaux superficiels. Et ce classement concorde fort bien avec celui qui résulte de la considération des modes d'excitation des différents genres de spectres : lorsque l'électron qui arrive est très rapide (rayons cathodiques), il va jusqu'au centre du noyau de l'atome; il y désorganise l'anneau intérieur

1. Tate [*Phys. Rev.*, **7** (1916) 686 et **10** (1917) 81.]

le plus voisin du noyau en lui faisant perdre un de ses électrons, et il donne naissance au rayonnement X; moins rapide, il agit de la même manière sur un anneau plus extérieur, et produit le spectre de lignes. Enfin, lorsque la vitesse est encore moindre, l'atome ne perd pas d'électron, il est seulement déformé et en deçà de ce que l'on peut appeler sa limite d'élasticité; il émet alors le spectre de bandes. On conçoit que ce troisième mode vibratoire soit très différent des deux autres (les fréquences, dans les spectres de bandes sont données par la différence de fonctions de la forme $B(n+\beta)^2$; dans les spectres de lignes, elles sont données par la différence inverse de fonctions analogues), et, de plus, convienne aussi à la molécule qui, plus fragile, ne résisterait pas à des actions plus fortes. Les électrons, négatifs et positifs, qui constituent l'atome ou la molécule et avec eux les lignes de force electriques et magnétiques qui leur sont attachées, sont déviés de leurs positions d'équilibre; et les vibrations développées sont comparables à celle d'un corps solide ordinaire qui reçoit un coup de marteau léger; d'où analogie des formules générales qui le représentent. (Le spectre de bandes est comparable à l'ensemble des sons d'un corps solide qui vibre dans toutes les directions de la façon la plus générale : les formules de Lamé relatives à ce cas présentent une ressemblance frappante avec les formules de séries dans les spectres de bandes). L. Brüninghaus.

Remarques sur la constitution de l'atome et les propriétés des spectres de bandes. — Deslandres (H.), [*C. R.* **168** (1919) 1179-1185]. — Cette note est principalement consacrée à l'exposé d'une convention que propose l'auteur pour la représentation, soit graphique, soit numérique, des spectres de bandes.

L. Brüninghaus.

Tension de vapeur des électrons et formule de Clapeyron. — Schottky (W.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 49]. — Récemment M. v. Laue a proposé (*Jahrb. d. Rad.* 1918) d'appliquer aux électrons émis par les métaux incandescents, au lieu de la formule de Clapeyron.

$$\rho = Ce^{\int \frac{W dT}{RT^2}},$$

une formule du type

$$\rho = CT^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{RT}}.$$

Dans ces formules, W désigne la variation d'énergie du métal par départ d'un équivalent-gramme d'électrons, μ l'accroissement d'énergie libre du même métal par apport de la même quantité d'électrons.

M. Schottky fait voir que, contrairement aux indications de l'auteur, ces deux formules sont équivalentes et ont même signification. L. Bloch.

La formule de Clapeyron s'applique-t-elle aux électrons des corps incandescents? — Laue (v.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 202]. — Réponse à une critique de Schottky. L. B.

Nouvelles remarques sur le problème de la tension de vapeur des électrons. — Schottky (W.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 220]. — Réplique à une note de M. v. Laue. L. B.

Sous quelles conditions peut-on parler d'un gaz électrons? — Laue (v.) [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 695]. — Ce long mémoire arrive somme toute à confirmer les formules simples de Richardson et de Wilson. Les électrons émis par un filament incandescent peuvent être traités comme un gaz tant que l'énergie potentielle des répulsions mutuelles est petite par rapport à l'énergie d'agitation. On trouve alors une formule simple, analogue à celle de Clapeyron, pour exprimer la densité des électrons en fonction de la température absolue. L. Bloch.

Variation avec la température de la constante diélectrique de quelques gaz et vapeurs. — Jona (M.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 14]. — Ce travail a pour objet de contrôler la théorie de Debye, d'après laquelle un milieu polarisable, qui contient en même temps des doublets permanents, a sa constante diélectrique ε donnée par la formule

$$(1) \qquad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \left(\Sigma \frac{n_i l_i}{f_i} + \frac{\mu^2}{3KT} \right).$$

Le premier terme du second membre est celui auquel conduit la théorie ordinaire de la dispersion, le deuxième dépend du moment μ des doublets permanents ainsi que de la température absolue T.

Les mesures ont été faites en équilibrant un pont de Wheatstone dont une des branches comportait un condensateur cylindrique rempli du gaz ou de la vapeur à étudier. Les recherches ont porté sur l'air, le gaz carbonique, l'ammoniac, le gaz sulfureux, l'alcool méthylique et la vapeur d'eau jusqu'à une température de 175° centigrades environ.

Les résultats obtenus pour l'air et le gaz carbonique se représentent bien par une formule du type (1). Pour l'air on trouve que le terme dû aux doublets permanents est pratiquement nul; pour le gaz carbonique on trouve une valeur de $\mu = 0{,}3.10^{-18}$.

Les gaz facilement condensables et les vapeurs ne suivent une formule du type (1) que pour des températures suffisamment élevées. Aux températures relativement basses, il se produit une polymérisation partielle qu'on peut calculer à l'aide d'une formule de Planck et des données thermodynamiques. On trouve alors que la formule (1) doit être complétée par un troisième terme exponentiel, négligeable seulement à haute température, et qui rétablit un accord suffisant entre la théorie et l'expérience. L. Bloch.

Le champ électrique moléculaire dans les gaz. — Debye (P). [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 161]. — Depuis la découverte de l'effet Stark, on peut se demander si le champ électrique moléculaire n'est pas suffisant pour produire un effet Stark moléculaire qui serait la cause principale de l'élargissement des raies spectrales. M. Debye montre qu'il semble en être ainsi en faisant un calcul très simple d'ordre de grandeur de l'effet Stark dans les gaz.

Le potentiel d'une molécule $\varphi = \Sigma \frac{e_K}{r_K}$ peut se développer suivant les puissances croissantes de (x_K, y_K, z_K) coordonnées d'une charge électrique intérieure à la molécule par rapport à des axes liés à celle-ci. Le terme de rang zéro représente le potentiel de la charge moléculaire totale, quand elle existe (ions); le terme de rang 1 est un potentiel de doublets (molécule neutre ayant un moment électrique); le terme suivant fait intervenir les moments d'inertie électrique de la molécule.

Si l'on tient compte de ce que la charge élémentaire est $e = 5.10^{-10}$ et le rayon de l'atome $r = 10^{-8}$, on peut s'attendre à ce que la charge totale moléculaire, le moment moléculaire, les moments d'inertie moléculaire soient respectivement de l'ordre 5.10^{-10}, 5.10^{-18}, 5.10^{-26}. Ces ordres de grandeurs s'accordent bien avec les résultats de Jona (*Phys. Zeitschr.*, 1915) et de Bohr (*Phil. Mag.*, 1913). Cherchons alors à construire un champ électrique moyen F (dimensions $L^{-\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1}$) au moyen du nombre de Losch-

midt (L^{-3}) et d'une charge e, d'un moment m, ou d'un moment d'inertie électrique Θ. On trouve que F doit être de l'une des trois formes $e N^{\frac{2}{3}}$, $m N$, $\Theta N^{\frac{4}{3}}$. Numériquement F sera, selon les cas, de l'ordre de 1 350 000, de 40 500 ou de 1200 volts par cm. Dans les cas où une molécule sur mille serait ionisée, le champ électrique serait encore énorme (10^4 volts/cm.); dans les gaz neutres possédant un moment électrique (NH_3, SO_2), le champ serait du même ordre; dans les gaz sans moment électrique (O_2, N_2) où seuls les moments d'inertie électrique interviennent, le champ intérieur serait encore de l'ordre de $1,2.\ 10^3$ volts/cm., c'est-à-dire très suffisant pour expliquer l'élargissement des raies spectrales. L. Bloch.

Sur l'élargissement des raies spectrales. — **Holtsmark** (J.) [*Phys. Zeitschr.*, 20 (1919) 162]. — L'explication de la largeur des raies spectrales au moyen d'un effet Stark moléculaire a été suggérée par Stark et par Debye. L'auteur indique ici un mode de calcul permettant de mettre l'hypothèse de Debye sous forme quantitative. Ce calcul sera complété prochainement dans un mémoire aux *Ann. der Physik*.

Voici le résultat numérique auquel arrive Holtsmark, et qui précise notablement les ordres de grandeurs prévus par Debye.

Selon qu'un gaz est supposé formé de molécules chargées (ions), de molécules neutres ayant un moment électrique (doublets) ou de molécules sans moment, mais possédant une inertie électrique (quadruplets), la largeur d'une raie spectrale est donnée par :

Ions . . . . $2\nu = 3,25\,\gamma N^{\frac{2}{3}} e$.
Doublets . . . $2\nu = 4,54\,\gamma N\ m$.
Quadruplets . . $2\nu = 17,2\,\gamma N^{\frac{4}{3}} \Delta$.

Dans ces formules γ désigne la constante de l'effet Stark (supposé proportionnel au champ), N le nombre de Loschmidt, e la charge de l'électron, m le moment moléculaire, Δ la différence des moments électriques principaux d'une molécule de révolution.

Les formules précédentes, appliquées aux expériences de Fuchtbauer et Hoffmann (élargissement des raies du césium dans l'azote), donnent pour Δ dans l'azote et par suite pour le diamètre de la molécule d'azote une valeur très voisine de celle qu'a déduite Sommerfeld de la théorie de Bohr. Pour les raies de l'hydrogène, un calcul analogue donne une valeur du diamètre moléculaire déduite des expériences de Michelson qui s'accorde également très bien avec le schéma de Bohr. Il semble bien que l'explication de la largeur des raies spectrales par l'effet Stark soit plus près de la réalité que les explications cinétiques proposées jusqu'ici. L. Bloch

Effet du champ électrique sur les raies spectrales (IX). Comparaison de séries de doublets. — **Stark** (J.) et **Hardtke** (O.), [*Ann. der Phys.*, 58 (1919) 712]. — L'effet Stark comme l'effet Zeeman suivent des lois simples à l'intérieur d'une même série, et pour deux séries correspondantes de métaux différents les effets se correspondent. Ce résultat est bien établi pour le phénomène de Zeeman en ce qui concerne non seulement les séries principales mais les séries secondaires des éléments Na, Cu, Ag, Al, Mg, Ca, Tl. Pour l'effet Stark, les mesures n'avaient pas porté jusqu'ici d'une façon systématique sur les séries secondaires de doublets des métaux. Toutefois Wetzel avait signalé qu'il n'y a pas d'effet Stark sensible sur les doublets de l'aluminium. MM. Stark et Hardtke ont observé par contre un effet Stark très net sur les premières raies de la série diffuse des doublets des métaux monovalents Na, Cu, Ag. On peut conclure de là que l'absence d'effet Stark sur la série homologue de l'aluminium est sans doute liée à la trivalence de cet élément et que les questions de valence (champ électrique des électrons périphériques) jouent un rôle important dans l'effet Stark.

A côté de ce premier résultat, MM. Stark et Hardtke en signalent un autre. Ils montrent qu'il est extrêmement probable qu'à côté de chaque série diffuse il existe une *série semi-diffuse* ayant même limite. Cette série semi-diffuse a été mise en évidence dans le cas des éléments Na, Ag, Cu, elle est très probable dans le cas de He et Li, et son existence semble générale.

Enfin, conformément aux idées de Stark ainsi qu'aux travaux de Wendt et de Ritter, les auteurs montrent qu'il y a parallélisme exact entre le sens et l'amplitude de l'effet Stark d'une part, de l'effet d'élargissement des raies par pression d'autre part. Les séries diffuses de Na et Cu, la raie diffuse 3810,9 Ag, les séries semi-diffuses de Na et Cu viennent toutes à l'appui de cette règle, qui indique une communauté de mécanisme entre l'effet Stark et l'élargissement des raies par pression. L. Bloch.

Effet du champ électrique sur les raies spectrales (X). Corrélation des séries d'un système. — **Stark** (J.) [*Ann. der Phys.*, 58 (1919) 723]. — On connaît trois séries de raies de l'hydrogène, celle de Lyman, celle de Balmer et celle de Paschen-Ritz, dont les formules sont les suivantes :

$$\frac{\nu}{N} = \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \qquad m = 2, 3, 4\ldots.$$
$$\frac{\nu}{N} = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \qquad m = 3, 4, 5\ldots.$$
$$\frac{\nu}{N} = \frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \qquad m = 4, 5, 6\ldots.$$

et qu'on peut appeler séries d'ordre 1, 2, 3.

A la série d'ordre 1 correspondent pour les spectres hydrogénoïdes (He, alcalins, Cu) quatre séries ayant même limite, — une série diffuse, une série semi-diffuse, une série nette, une série semi-nette. Les formules sont :

$$(S_1)\quad \left\{\begin{array}{ll} \frac{\nu}{N} = \frac{1}{(1+\mu)^2} - \frac{1}{(m+d)^2} & m = 2, 3, 4\ldots \\ \frac{\nu}{N} = \frac{1}{(1+\mu)^2} - \frac{1}{(m+d')^2} & " \\ \frac{\nu}{N} = \frac{1}{(1+\mu)^2} - \frac{1}{(m+n)^2} & " \\ \frac{\nu}{N} = \frac{1}{(1+\mu)^2} - \frac{1}{(m+n')^2} & " \end{array}\right.$$

L'ensemble de ces quatre séries, et non une d'elles seulement, paraît correspondre à la série 1 de l'hydrogène. Dans l'effet Stark, le nombre des composantes des quatre raies homologues redonne à peu près le nombre des composantes de la raie unique correspondante de l'hydrogène.

Aux séries d'ordre 2 et 3 de l'hydrogène, M. Stark propose de faire correspondre chaque fois quatre systèmes analogues à (S_1). Dans chacun de ces systèmes le paramètre μ aurait lui-même les valeur d_1, d'_1, n_1, n'_1, et l'on pourrait appeler ces systèmes diffus, semi-diffus, net et semi-net.

M. Stark discute les raisons qui peuvent justifier cette classification générale des spectres et les indications qu'on peut en déduire pour la comparaison des spectres optiques et des spectres de rayons X. L. Bloch.

Radiations

Calcul de la constante C_2 de Planck. — Dellinger (J.H.) [*Bul. of Bur of Stand.*, **13** (1917) 535-545.] — Il s'agit ici de la constante C_2 de l'équation de Planck relative à l'émission du corps noir :

$$J = \frac{C_1}{\lambda^5\left(e^{\frac{C_2}{\lambda\theta}} - 1\right)} \qquad (1)$$

La plupart des déterminations faites jusqu'ici résultent de mesures de J pour diverses longueurs d'onde, et à une température constante θ. On construisait une courbe, en portant J en ordonnées et λ en abscisses, et C_2 était ensuite obtenu par la méthode des ordonnées égales ; c'est-à-dire par le calcul de deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 correspondant à des ordonnées égales de part et d'autre du maximum. Le présent travail a pour but d'indiquer une méthode de calcul plus générale et plus avantageuse. On suppose que l'on connait les valeurs J_1 et J_2 de J pour des valeurs respectivement égales à λ_1 et θ_1 et λ_2 et à θ_2 de la longueur d'onde et de la température. Ecrivant (1) sous la forme :

$$J_1 = \frac{C_1}{\lambda_1^5 e^{\frac{C_2}{\lambda_1\theta_1}}\left(1 - e^{-\frac{C_2}{\lambda_1\theta_1}}\right)}$$

on en tire facilement :

$$\frac{C_2}{\lambda_1\theta_1} = \log C_1 - \log J_1 - 5\log\lambda_1 - \log\left(1 - e^{-\frac{C_2}{\lambda_1\theta_1}}\right)$$

Ecrivant la même relation pour J_2, λ_2, θ_2, on obtient immédiatement par soustraction :

$$C_2 = \frac{\lambda_1\lambda_2\theta_1\theta_2}{\lambda_2\theta_2 - \lambda_1\theta_1}\left[\log\frac{J_2}{J_1} + 5\log\frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \log\frac{1 - e^{-\frac{C_2}{\lambda_2\theta_2}}}{1 - e^{-\frac{C_2}{\lambda_1\theta_1}}}\right] \qquad (2)$$

Il est vrai que C_2 figure au 2e membre, mais dans un terme toujours petit, et on peut y substituer à C_2 une valeur approximative déjà connue. Et le résultat est rarement modifié par une deuxième approximation. Enfin, quand $\lambda_1\ \theta_1$ n'est pas trop voisine de $\lambda_2\ \theta_2$, on peut écrire sensiblement :

$$C_2 = \frac{\lambda_1\lambda_2\theta_1\theta_2}{\lambda_2\theta_2 - \lambda_1\theta_1}\left[\log\frac{J_2}{J_1} + 5\log\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - e^{-\frac{C_2}{\lambda_2\theta_2}}\right] \qquad (3$$

équation d'une exactitude suffisante dans la plupart des cas.

Cette méthode présente principalement l'avantage d'éviter l'emploi d'une courbe avec les erreurs que comportent son tracé et sa lecture. Suit un exemple de l'utilisation de cette méthode sur un cas particulier. L. Brüninghaus.

Calcul des constantes de l'équation de radiation de Planck : extension de la théorie des moindres carrés. — Roeser (H. M.) [*Bul. Bur. of Standards*, **14**, (1918) 237-253]. — L'auteur applique la méthode de moindres carrés pour le calcul des constantes à partir d'une série d'observations. Il démontre numériquement que le système de poids qu'il propose pour une série arbitrairement choisie de calculs par la méthode des deux points (voir plus haut l'analyse du travail de Dellinger sur la même question) conduit à un résultat plus approché de la valeur du moindre carré que la simple moyenne de la série. L. Brüninghaus.

Radiation lumineuse du corps noir et équivalent mécanique de la lumière. — Coblentz (W. W.) et Emerson (W. B.) [*Bul. Bur. of Standards*, **14** (1918) 255-266]. — Ce travail fournit quelques applications de la courbe de visibilité des radiations pour l'œil moyen (125 observateurs) aux problèmes du rayonnement. A partir de l'équation de visibilité (déduite de la courbe précédente) et de l'équation de Planck relative à l'émission du corps noir, il calcule entre autres le flux lumineux émis par le corps noir à diverses températures, et l'équivalent, mécanique de la lumière. Ce dernier nombre s'exprime par l'égalité 1 lumen = 0,001627 watt de flux lumineux de pouvoir excitateur maximum (pour l'œil moyen).

L. Brüninghaus.

Recherches sur le rayonnement de résonance de la vapeur du mercure. — Malinowski (A.) [*Ann. der Phys.*, **44** (1914) 935]. — Les recherches ont porté sur la raie 2536,7 du mercure, dont Wood a découvert les curieuses propriétés de résonance. On a observé l'absorption du rayonnement de résonance dans des couches de vapeur de mercure d'épaisseur variable et trouvé des résultats qui se représentent assez bien par les formules qui découlent de la théorie de Lord Rayleigh (répartition exponentielle de l'intensité dans une raie d'émission ou d'absorption).

L'étude dans le champ magnétique montre que la raie de résonance 2536,7 tout comme la raie d'absorption correspondante consistent en plusieurs composantes très nettes et nettement séparées. Les résultats expérimentaux et la formule de lord Rayleigh conduisent tous deux pour la largeur de ces composantes à des nombres concordants (environ $2{,}5.10^{-4}$ U. A.). Une estimation du coefficient d'amortissement conduit à un nombre très faible, à peine 4 fois supérieur à celui de Planck. Le nombre des molécules qui prennent part à la résonance n'est probablement qu'une petite partie du nombre total. Quand la pression de l'air dans le récipient à absorption augmente de 0,003 mm jusqu'à une atmosphère, les composantes isolées de la raie d'absorption s'élargissent de plus en plus et finissent par ne plus former qu'une raie unique. Dans un vide avancé, obtenu au moyen de l'air liquide, les composantes gagnent en netteté et sont même séparées. L. Bloch.

Théorie de l'effet Stark dans la série de Fowler de l'hélium. — Epstein (P.), [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 553]. — Ce travail est très intéressant parce qu'il donne quelques indications sur les résultats obtenus récemment par N. Bohr dans deux mémoires de grande importance publiés à Copenhague. Bohr part de ce postulat que dans le domaine des grandes longueurs d'onde les résultats de la théorie des quanta doivent coïncider avec ceux de l'Électrodynamique classique. Appliquant cette idée au cas des mouvements quasi-périodiques, il arrive à montrer que les différences m_2-m_1 des entiers caractéristiques de l'état final et de l'état initial sont en relation étroite avec les multiples de l'arc présents dans le développement des coordonnées en série de Fourier. Lorsqu'un terme du développement en série de Fourier est nul, le passage correspondant d'une orbite à une autre est impossible. Cette règle jette un jour nouveau sur les inégalités de quanta de Sommerfeld ($m_2 > m_1, m'_2 > m'_1$) et fournit un principe de sélection dans le décompte des passages d'orbite à orbite. Elle permet de prévoir les rapports d'intensité et les rapports de polarisation que la théorie de Sommerfeld laisse jusqu'à un certain point indéterminés. Dans le cas d'un système possédant la symétrie de révolution, Bohr a déduit de son postulat que les vibrations parallèles à l'axe correspondent toutes à une variation $Q_3 = o$ du quantum azimutal, les vibrations transversales correspondent à $Q_3 = \pm 1$. Cette limitation dans la variation possible du quantum azimutal

résout d'une façon très heureuse la difficulté signalée par Sommerfeld-Debye au sujet des composantes parasites du phénomène de Zeeman. Elle peut également donner l'explication des règles assez mystérieuses jusqu'ici trouvées par Epstein pour les rapports de polarisation. D'une façon générale le nouveau travail de Bohr apporte un appui très important à la théorie des quanta et permettra sans doute de triompher des quelques obstacles qui séparent cette théorie de l'Électrodynamique classique.

Disons maintenant que P. Epstein a appliqué avec succès les nouvelles conceptions de Bohr au cas de l'effet Stark dans l'hydrogène et dans l'hélium. Par un calcul judicieusement conduit, il retrouve pour la décomposition des raies, leurs rapports d'intensité et de polarisation, un bon accord de la théorie et de l'expérience.

L. Bloch.

Pouvoir émissif de filaments de tungstène droits et hélicoïdaux (Coblentz W. W.), [*Bul. Bur. of Standards,* **14** (1918) 115-131]. — L'éclat de l'hélice de fil de tungstène qui constitue la nouvelle lampe à atmosphère d'azote subit de curieuses variations selon le côté du fil que l'on considère. Comme le montre la figure, la face du fil qui regarde l'intérieur de l'hélice est sensiblement plus brillante que la partie externe. La mesure photométrique donne un accroissement de 90 pour 100. Ce fait s'explique facilement en raison des réflexions multiples

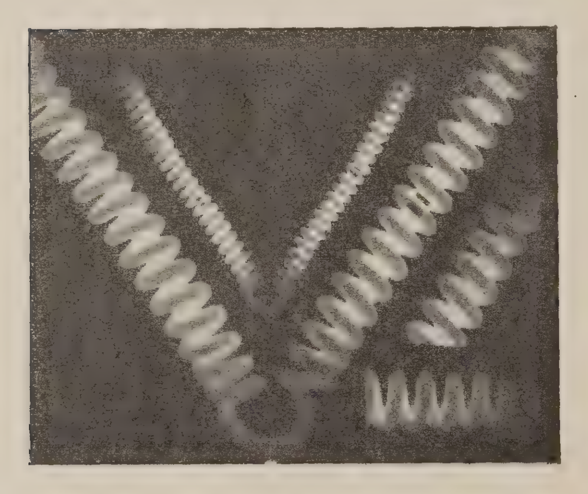


Fig. 1.

intérieures à l'hélice. Corrélativement, la lumière rayonnée est plus rouge lorsqu'elle provient de l'intérieur que lorsqu'elle provient de l'extérieur de l'hélice.

En outre, la lumière venant de la face interne du filament est fortement polarisée, ce qui confirme l'influence des réflexions, et montre en outre que la lumière est fort différente de celle qui émane d'un corps noir.

Il n'y a pas d'indication que la température intérieure de l'hélice soit plus élevée que sur la face externe du fil. L'explication de la différence d'éclat de 90 pour 100 par le seul effet de la température nécessiterait une différence de 200°, tandis que les mesures faites par diverses méthodes s'accordent à indiquer une différence moindre que 5°.

L. Brüninghaus.

Pouvoir réflecteur du tungstène et de la stellite. — Coblentz (W. W.) et Emerson (W. B.) [*Bul. Bur. of Standards,* **14** (1918) 307-316]. — L'appareil employé consiste essentiellement en un spectromètre à miroirs et prisme de fluorine et une thermopile argent-bismuth dans le vide, déjà décrite antérieurement. La source est une lampe de Nernst : une image du filament est projetée sur la fente du spectromètre au moyen d'un miroir concave argenté. Les échantillons de tungstène examinés étaient mis sous la forme des miroirs plans; la planéité étant réalisée à moins d'une longueur d'onde lumineuse près, et le polissage aussi parfait que possible. On comparait le pouvoir réflecteur du tungstène avec celui d'un miroir de verre fraîchement argenté optiquement plan, et parfaitement poli. Les mesures étaient corrigées de l'absorption par le miroir d'argent.

Pour la région du spectre allant de 0,5 μ à 1,2 μ le pouvoir réflecteur absolu du tungstène a aussi été déterminé au moyen d'une nouvelle méthode dans laquelle le miroir de verre argenté est remplacé par un prisme de verre à réflexion totale. Les résultats obtenus par ce deuxième procédé sont en excellent accord avec ceux que donne le premier.

La stellite (alliage de chrome, cobalt et molybdène) a été étudiée dans les mêmes conditions.

Les échantillons de tungstène étudiés manifestent une dépression dans la courbe du pouvoir réflecteur, à la λ 0,8 μ. Le métal pur présenterait un autre minimum à 1,3 μ, absent pour un échantillon de tungstène impur. La courbe du tungstème pur monte rapidement de la valeur 0,5 pour λ 0,5 μ à 0,9 pour la λ 2 μ. Au delà, le pouvoir réflecteur atteint graduellement 0,96 pour λ 6 μ.

Le pouvoir réflecteur de la stellite s'accroît graduellement de 0,65 à la λ 0,6 μ à 0,88 pour la λ 9 μ.

L. Brüninghaus.

Sur les phénomènes de luminescence accompagnant l'oxydation du potassium ou du sodium. — Reboul (G.), [*C. R.* **168** (1919) 1195-1196]. — Le potassium ou le sodium fraîchement coupés produisent à l'obscurité une luminescence rougeâtre pour le premier, verdâtre pour le second (Davy). Cette luminescence est plus vive quand le métal est dans le voisinage de l'eau; à l'air, elle disparaît peu à peu, mais reparaît si l'on chauffe. L'étude de cette faible luminescence nécessite un repos préalable de l'œil (15 minutes à l'obscurité); on peut employer avantageusement la plaque photographique. Il faut renouveler fréquemment les surfaces; l'alliage liquide K — Na est commode pour cette raison. Chaque goutte qui s'en écoule dans une atmosphère humide devient lumineuse. Si l'on met quelques gouttes de l'alliage sur une lame de mica et si l'on agite, au bout de quelques instants la luminescence devient très vive, mais il se produit en même temps une rupture des parties superficielles, et de petites étincelles sont projetées parfois à plusieurs centimètres de la surface; quand on avive l'oxydation par une bouffée d'air humide, la luminescence devient plus brillante en même temps que le nombre des projectiles lumineux devient plus grand.

On pourrait donc penser à une triboluminescence; pourtant, la potasse ou la soude ne sont pas triboluminescentes, pas plus que les sous-oxydes qui peuvent se former par oxydation à l'air humide; tandis que l'introduction d'humidité, en présence de ces composés provoque la luminescence. Il s'agit donc vraisemblablement d'une luminescence chimique, correspondant à l'hydratation des sous-oxydes ou autres composés mal définis résultant de l'oxydation du métal à l'air, et transformés en soude et potasse. (Ces composés se forment à l'air sec sans luminescence, tandis que l'accès de l'air humide sur ces corps une fois formés provoque l'émission de lumière).

L. Brüninghaus.

Note sur la fluorescence de solutions solides des sels d'uranyle. — Nichols (E. L.) et Merritt (E.) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 457-465]. — On sait depuis longtemps que les solutions aqueuses des sels d'uranyle ont une fluorescence semblable à celle des mêmes sels purs, mais de plus faible intensité. On s'est proposé de décider, si l'équidistance des bandes subsiste dans les solutions solidifiées à la température de l'air liquide et s'il se produit une résolution des bandes en groupes de bandes plus étroites. Les sels suivants ont été utilisés : sulfate d'uranyle, sulfate double d'uranyle et de potassium, nitrate et acétate d'uranyle.

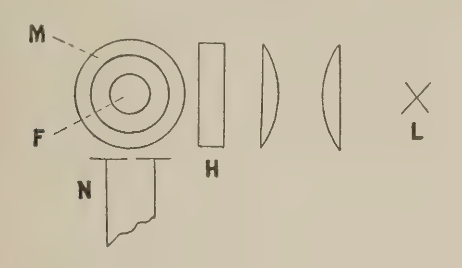


Fig. 1.

Les solutions étaient placées dans un tube à essais F, lui-même plongé dans un tube de Dewar cylindrique M à parois non argentées (fig. 1). La fluorescence est excitée au moyen d'un faisceau fortement convergent, provenant de la lampe à arc L. On observe à angle droit avec un spectroscope de Hilger N, ou avec un spectrographe. Un filtre N absorbe toutes les radiations comprises entre 0 μ. 47 et le rouge extrême, de sorte que les bandes de fluorescence apparaissent sur fond noir.

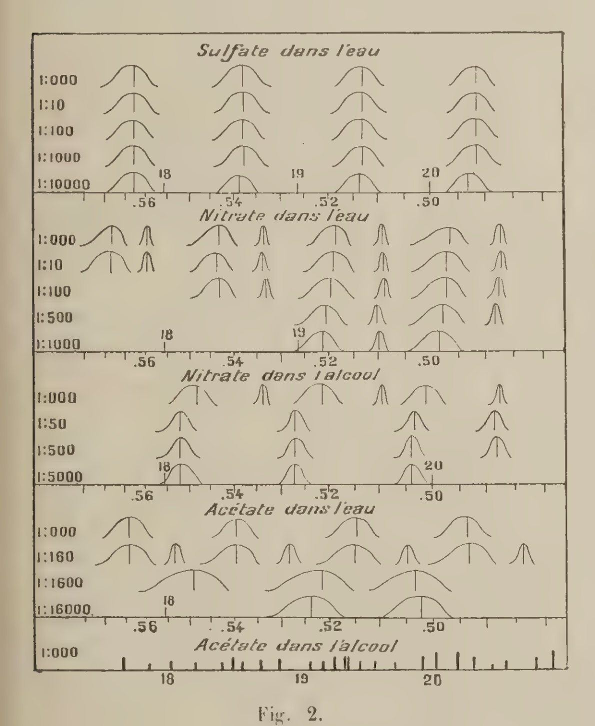


Fig. 2.

A l'exception de l'acétate d'uranyle dans l'alcool, on n'observa pas de résolution des bandes en groupes de bandes étroites; cependant il se produit certains changements remarquables dans le caractère des spectres, lorsqu'on fait varier la température et la concentration. Nous allons en donner un bref aperçu, sous la forme de la figure très claire ci-jointe (fig. 2) qui dispense de longs commentaires. Dans cette figure, les nombres fractionnaires de gauche (1, 1:10, 1:100,...) représentent les concentrations des solutions en valeurs relatives probablement. En abscisses sont les fréquences (18, 19, 20...), et aussi les longueurs d'onde (0 μ 56 ; 0 μ 84 ;...). Enfin, les courbes représentent évidemment les bandes observées. Au bas de la figure se trouvent les bandes étroites déjà signalées de l'acétate dans l'alcool. On voit que l'intervalle de fréquence entre bandes nébuleuses voisines, et aussi entre bandes étroites est approximativement le même dans tous ces spectres; l'intervalle moyen est d'environ 86.10^{-4} (en comptant les longueurs d'onde en U. A). La seule sérieuse exception a lieu pour la solution diluée d'acétate d'uranyle dans l'eau (1:1600) où de très diffuses bandes remplacent les doublets des solutions plus concentrées (1:160). On remarque aussi dans quelques spectres une tendance des bandes à se déplacer vers le rouge lorsque la dilution augmente. L. Brüninghaus.

Sur la théorie de l'effet Becquerel : I. *Recherches photoélectriques sur des électrodes de cuivre oxydé.* — II. *Essai d'une théorie photoélectrique de l'effet Becquerel.* **Goldmann (A.)** [*Ann. der Phys.*, **44** (1914) 850-901]. — L'auteur désigne sous le nom d'effet Becquerel le changement de potentiel de contact entre un métal et un liquide sous l'action de la lumière. Voici les principaux faits mis en évidence.

1. Le courant photoélectrique augmente à peu près linéairement quand on fait diminuer le potentiel de l'électrode depuis 40,46 jusqu'à 40,06 volts.

Pour les potentiels négatifs, le courant est à peu près constant (saturation).

2. La caractéristique photoélectrique (courbe de saturation) est indépendante de la concentration de l'électrolyte (entre 1/20 et 1 mol. Na Cl).

3. Elle est indépendante de l'électrolyte dans les solutions de chlorures, bromures, sulfates ou nitrates alcalins ou alcalino-terreux.

4. Le courant photoélectrique ne dépend pas du solvant (eau, alcool méthylique), il ne dépend pas de la constante diélectrique du milieu.

5. Il dépend beaucoup de la présence des ions H, dont il est un indicateur très sensible.

6. Il existe des phénomènes de fatigue produits par un éclairage intense, et suivis d'une lente régénération à l'obscurité. Une agitation énergique diminue beaucoup ces phénomènes, dus à la formation d'une couche antagoniste.

7. Le courant photoélectrique est à peu près proportionnel à l'intensité de la lumière, il croît pourtant moins vite qu'elle. L'agitation rétablit la proportionnalité.

8. La température croissant de 15° à 25° C, le courant augmente dans le rapport de 1,2 à 1.

9. Le changement de potentiel subi par une électrode éclairée est très sensiblement proportionnel à sa différence de potentiel de contact initial (à courant constant).

10. Toutes ces particularités paraissent s'expliquer mieux dans une théorie électronique que dans une théorie purement chimique de l'effet Becquerel.

L. Bloch.

Extension du spectre dans l'extrême ultra-violet. — Lyman (Th.) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 504-505]. — La limite du spectre dans l'ultra-violet a été successivement reculée à 1250 par Schumann, puis à 1030 par l'auteur en employant un réseau concave de diffraction qui

permettait d'éviter l'emploi de la fluorine absorbant tout à partir de 1250. Une modification de sa technique vient de lui permettre d'étendre le spectre de l'hydrogène jusqu'à la longueur d'onde 905. Parmi les lignes obtenues, environ une douzaine appartiennent, fait remarquable, au spectre primaire de l'hydrogène. Elles sont toujours accompagnées, dans l'hydrogène pur, par les membres du spectre secondaire de l'hydrogène; mais elles peuvent être obtenues seules en employant de l'hélium contenant une trace d'hydrogène. Malgré la présence possible d'impuretés, on peut considérer comme probable que la région nouvellement découverte contient la série diffuse prédite dans cette région par Ritz. Le premier membre de cette série, λ 1216, est grandement renforcé par la décharge disruptive, et la ligne suivante 1026 apparaît aussi, quoique très faiblement. Cette série diffuse est en relation simple avec la formule de Balmer. La série de Pickering paraît également représentée dans cette région par deux lignes. L. Brüninghaus.

Un déplacement de lignes d'arc non dû à la pression. — St John (C. E.) et Babcock (H. D.) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 487-488]. — Quand on examine avec un puissant spectrographe la lumière des différentes parties de l'arc au fer, on trouve des variations de longueur d'onde des lignes, dépendant de la région de l'arc utilisée. Une comparaison directe a été faite entre le centre de l'arc et la région très voisine du pôle négatif.

Par un arrangement de prismes sur la fente du spectrographe de 30 pieds à réseau plan utilisé, on a pu obtenir des expositions *simultanées*, de sorte que les déplacements observés sont absolus (ne peuvent être attribués, en particulier, à de légers mouvements des organes de l'appareil). Certains groupes de lignes ne manifestent dans ces conditions pas de déplacement appréciable. D'autres groupes donnent lieu, au contraire, à des déplacements tels que, s'ils étaient dus à des effets de pression, il faudrait admettre l'existence d'une différence de pression d'une atmosphère entre le pôle négatif et le centre de l'arc. On ne peut donc penser à un effet de pression. En général, ces lignes sont élargies de façon dissymétrique au pôle négatif, et le déplacement fut d'abord attribué à une diffusion dissymétrique de la ligne spectrale au voisinage du pôle négatif. Cependant, les courbes d'intensité obtenues au moyen du microphotomètre de Koch montrent que les maxima eux-mêmes sont déplacés dans le même sens et de la même quantité que l'effet mesuré. Provisoirement, on attribue ces déplacements à un accroissement de densité.

L. Brüninghaus.

Mesures de longueurs d'onde dans les spectres de 5600 à 9600 A. — Meggers (W. F.) [*Bul. Bur. of Standards*, **14** (1918) 371-395]. — *Spectrographe.* — Les spectres des 20 éléments étudiés ont été photographiés dans le 1er ordre d'un réseau concave tracé par J.-A. Anderson. Ce réseau a 640 cm. de rayon de courbure et la surface rayée a 7,5 × 13,5 cm. avec 299 traits au millimètre, soit 39 800 traits en tout. Le montage apparaît sur la figure 1. Une image de l'arc A est projetée agrandie 3 fois sur la fente S du spectrographe, au moyen de la lentille L. La lumière issue de la fente couvre un miroir concave M, qui renvoie un faisceau parallèle au réseau G placé tout près de la fente S. Le réseau forme sur la plaque photographique P l'image du spectre. Le réseau était fixé à une extrémité d'une poutre d'acier, et la chambre était mobile le long de l'autre extrémité de ce banc : la chambre pouvait être déplacée en faisant coulisser cette extrémité du banc le long d'un double chemin de glissement, rotation ayant pour axe la verticale passant par le centre du réseau. Ce spectographe donne une dispersion de 10 A par millimètre. Une fois la chambre disposée pour une région spectrale déterminée, elle est fixée au double chemin de glissement. Tout l'appareil est fixé à des piliers massifs de brique cimentés à l'épais et solide plancher dans une pièce au rez-de-chaussée où les vibrations et les variations de température étaient petites. L'appareil entier était enfermé dans une enceinte de bois. Le réseau ainsi monté en lumière parallèle et dans de bonnes conditions de stabilité, donne des spectres intenses et sans astigmatisme. Ce dernier avantage permettait en particulier de photographier à côté l'un de l'autre le spectre de comparaison et le spectre à étudier en utilisant des portions différentes de la fente (par l'emploi de diaphragmes convenables). Fente de 0,02 mm de largeur.

Sources de lumière. — On a employé, soit l'arc entre électrodes métalliques, soit dans les autres cas des électrodes de graphite d'Acheson avec sel du métal sur l'électrode positive. Les sels suivants ont servi : $LiCO^3$, NaCl, KCl, $RbCl^2$, $CsCl^2$ $BeCO_2$ $SrCl_2$ et $BaCl_2$. Pour le calcium et le magnésium, l'arc éclatait entre une électrode inférieure du métal et une électrode supérieure de graphite. Courant continu à 220 volts; 6 ampères de 6000 à 7000 A, 7 ampères de 7000 à 8000 A... etc. Pour le magnésium, qui s'enflamme facilement, on a réduit ces quantités à 3 ampères et 110 volts. Spectre de comparaison : arc entre électrodes de fer de Norvège, employé dans les conditions type pour l'obtention des étalons secondaires internationaux [Voir *Astrophys. Journ.*, **39** (1914) 93]. La lumière du centre de l'arc est, dans tous les cas, seule utilisée.

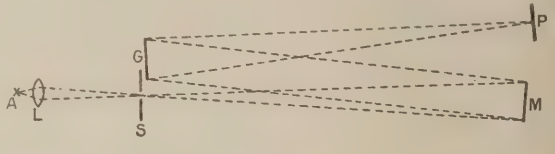


Fig. 1.

Photographie des spectres rouge et infra-rouge. — Pour sensibiliser les plaques, l'auteur emploie la méthode de Burns. On prépare un mélange d'eau, alcool, ammoniaque et dicyanine dans les proportions suivantes : 4 cc. d'une solution alcoolique de dicyanine (de concentration (10^{-3}) sont ajoutés à 50 cc. d'eau distillée, 50 cc. d'alcool éthylique et 5 cc. d'ammoniaque concentrée. Les plaques photographiques (ordinaires) sont trempées dans ce bain de 3 à 5 minutes, rincées 30 secondes dans l'alcool, et séchées à l'air d'un ventilateur électrique. Les plaques ainsi traitées sont tout à fait sensibles aux λ comprises entre 6000 et 9000 A. En général, les temps de pose ont pu être limités à 30 minutes.

Mesures des longueurs d'onde. — On s'est servi de la machine à mesurer de la Johns Hopkins University. La vis de cette machine est presque parfaite sur toute sa longueur de plus de 50 cm. Le pas a 1 mm. La tête a 25 cm. de diamètre et est divisée en 1000 parties. Une division correspond donc à 0,01 A. La vis actionne le microscope, tandis que la plaque est fixe. Grossissement 5.

On fait une lecture lorsque le croisement b_1 est sur une ligne spectrale, et une autre lecture lorsque b_2 est sur la même ligne. La moyenne de ces deux lectures est adoptée comme position de la ligne sur la plaque. Les positions des étalons dans le spectre de comparaison du fer (placé au-dessus et au-dessous du spectre à étudier) étaient obtenues en faisant les lectures lorsque a_1 et a_2 coïncidaient avec ces lignes. Comme d'ordinaire, toutes les lignes sont

mesurées successivement dans les deux sens. Chaque détermination de longueur d'onde est ainsi basée sur quatre observations indépendantes de la position d'une ligne par rapport aux étalons environnants.

L'échelle de la plaque, en supposant la dispersion normale, était obtenue en divisant la différence de longueurs d'onde par la distance mesurée entre le premier et le dernier étalon mesuré sur la plaque. Toutes les autres mesurées étaient exprimées en longueurs d'onde sur cette base. Les écarts des valeurs ainsi obtenues par rapport aux étalons étaient rapportées sur un graphique en fonction de la longueur d'onde, et une courbe permettait l'expression exacte des longueurs d'onde en Angstroms internationaux. Le plus souvent, on juxtaposait le spectre du fer de 2e ordre, de 5500 à 4800 A, au spectre du 1er ordre à étudier.

Résultats. — Les spectres des éléments suivants ont été étudiés : lithium, sodium, potassium, rubidium caesium, cuivre, calcium, strontium, baryum et magnésium. L'auteur a pu compléter ou préciser, pour la plupart de ces métaux, les faits déjà connus sur les séries de lignes qu'ils émettent Mais l'intérêt principal de ce travail réside dans l'existence des tables de spectres que le mémoire contient, qui prolongent vers l'extrême rouge les mesures déjà effectuées pour le reste du spectre dans le système international. Nous ne pouvons songer à reproduire ici ces tables. Nous avons surtout désiré donner des renseignements un peu détaillés sur les appareils et la méthode de mesures, pensant en cela être utiles aux chercheurs désirant travailler dans le même sujet. Il convient de noter particulièrement la facilité avec laquelle l'auteur a pu obtenir de bons spectres pour de relativement grandes longueurs d'onde. L. Brüninghaus.

Longueurs d'onde des plus fortes lignes du spectre de l'hélium. — Merrill (P. W.), [*Bul. Bur. of Standards* **14** (1918) 159-166] — L'auteur a mesuré les longueurs d'onde de 21 des plus fortes lignes de l'hélium au moyen de l'interféromètre Fabry-Pérot. Neuf de ces lignes sont comparées directement avec l'étalon du cadmium ; les autres sont mesurées ensuite par rapport aux premières. La connaissance exacte d'un nombre suffisant de lignes de l'hélium, réparties dans toute la partie usuelle du spectre, se trouve ainsi réalisée, et rendra de grands services aux spectroscopistes. L. Brüninghaus.

Sur la distribution de l'intensité dans les photographies d'intervention des rayons de Rœntgen. — Kern (J.) [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 136-140]. — Par les moyens mathématiques ce mémoire montre que les surfaces des cristaux réfléchissent proportionnellement au carré du nombre de leurs molécules par unité de volume, et à un facteur qui dépend de la distribution de l'intensité du spectre et du déplacement dû à la chaleur. L'influence de ce dernier est en rapport inverse avec le carré du nombre des molécules. J. L. Wendt.

Limite du spectre continu des rayons X et loi des quanta. — Alex Muller. — [*Archives des Sciences Physiques de Genève*, août 1918 et avril 1919]. — On sait, suivant la théorie de Planck, que l'énergie émise par un électron est une fonction de la fréquence telle que

$$h\nu = h.\frac{c}{\lambda} = E$$

ou h = la constante de Planck
c = la vitesse de la lumière
E = Energie d'un électron.

A un maximum d'énergie de l'électron doit donc correspondre un minimum de longueur d'onde; par suite le spectre *continu* doit brusquement s'arrêter pour ce minimum.

L'énergie est d'autre part calculable

$$E = e(V + P)$$

e = charge de l'électron = $4.774.10^{-10}$ UES (Millikan)[1]
V = chute de potentiel aux électrodes
P = terme correctif. Il est du même signe que V si l'électron est produit à la surface de la cathode et possède une certaine vitesse à la sortie de l'atome.

P est au contraire du signe opposé à V si l'électron provient de l'intérieur de la cathode. Son émission demande, en effet, un certain travail. P est négligeable si V est supérieur à quelques milliers de volts, :

alors $$V\lambda = h.\frac{c}{e}$$

$V\lambda$ est une constante universelle. Elle ne dépend ni du potentiel ni de la cathode.

Rutherford, Barnes et Richardson avaient déjà observé cette loi pour de faibles tensions (*Phil. Mag.* 1915, p. 339).

Wagner (*Phys. Zeitsch.*, p. 432, 1917) a pensé que les erreurs trouvées pour les hautes tensions provenaient d'une mauvaise mesure de λ.

Ledoux-Lebard et Dauvillier (*C. R.*, p. 754, 1916) ont observé qu'avant d'atteindre le potentiel nécessaire pour exciter le rayonnement « K » la limite se dessinait assez nettement sur une plaque photographique.

Alex Muller mesure V par un électromètre absolu et λ par le procédé du cristal tournant. Il a opéré pour des tensions supérieures à celles qui donnent la raie K. En changeant d'anticathode il a obtenu nettement la même limite. Il prend dans son dernier travail, pour limite le point où commence le noircissement et trouve ainsi

$$h = 6,60.10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

avec une erreur relative d'environ 1 2 0/0. Wagner[2] faisant la mesure avec encore plus de précision a trouvé $h = 6,49.10^{-27}$. Les physiciens américains[3] ont donné récemment $h = 6.55.10^{-27}$.

On voit donc que la formule $eV = h\nu$ est vérifiée à quelque 0/0 près dans le spectre continu des rayons X de 14 à 28 kilovolts. F. Canac.

Spectrographie des rayons de Röntgen par la méthode des rayons secondaires. — de Broglie. [*Journal de Physique*, juillet 1916]. — Les travaux de Sagnac de Backla de Sadler, de Whiddington, de Kaye ont fait connaître depuis longtemps qu'un faisceau de rayons X tombant sur un corps y excite des rayons secondaires.

Ceux-ci sont formés :

1° de rayons primaires difffusés ayant les caractères du faisceau incident

2° de rayons de fluorescence caractéristiques du corps illuminé.

Quand le poids atomique du radiateur augmente ces derniers rayons prédominent et leur fréquence croît régulièrement.

Ces rayons sont les mêmes que ceux émis par une

1. Millikan, *Phys. Mag.*, **34** (1917) 1.
2. *Ann. Phys.*, **57** (1918) 401.
3. Duane et Hunt, *Phys. Rev.*, **166** (1915) ; Hull, *Phys. Rev.*, **156** (1916); Webster, *Phys. Rev.*, (1916 403; Blake et Duane, *Phys. Rev.*, **9** 568 et **10** (1917) 93.

anticathode formée du même élément. Mais on peut les observer bien plus aisément.

Avec un tube Coolidge dur on les obtient à peu près quel que soit le spectre incident.

L'ampoule et le radiateur sont enfermés dans une boîte en plomb, portant une fente (0 mm. 1) derrière laquelle est le spectrographe.

Les résultats trouvés sont en plein accord avec ceux obtenus par Moseley puis par Malmer et Siegbahn. De plus M. de Broglie a pu ainsi étudier des corps qu'on ne pouvait prendre comme anticathode. La méthode convient encore en particulier quand les rayons secondaires sont très absorbables. Dans ce cas on peut mettre le radiateur et le spectrographe dans le vide ou dans l'hydrogène, sans rien changer à l'ampoule. F. Canac.

Sur les spectres de rayons X des éléments. — De Broglie [*C. R.*, **169** (1919) 134-136]. — **A. Spectre K du rhodium.** — La théorie développée par Sommerfeld[1] rattache les différences de fréquence de certaines raies des spectres de rayons X (en particulier la différence des fréquences des deux raies du doublet de la série K) à un intervalle fondamental de fréquence, mis en évidence dans les spectres de l'hydrogène et de l'hélium pour les longueurs d'onde lumineuses; cet intervalle fondamental a pour valeur d'après les mesures de Pachen[2] :

$$\Delta\nu_H = 0{,}3645 \qquad (\text{à} \pm 0{,}0045 \text{ près}).$$

Ayant obtenu un bon spectre K du rhodium avec des raies fines et nettes, j'ai pu en mesurer les différences de fréquence avec précision en pointant au microscope les bords des raies du côté des grandes longueurs d'onde, toujours plus nets à cause de la pénétration des rayons dans le cristal analyseur.

On obtient ainsi les résultats suivants (en admettant pour la longueur d'onde de $K\alpha_2$, $\lambda = 0{,}616.10^{-8}$ cm) :

α_2.	0
α_1.	$1{,}16.10^6$ à $\pm$ 0,02
β_1.	$21{,}61.10^6$
β_2.	$25{,}65.10^6$

La première différence $1{,}16.10^6$ permet de calculer $\Delta\lambda_H$ par la formule.

$$\Delta\lambda_H = \frac{1{,}16.10^6}{(N-3{,}5)^4)1+\varepsilon)}$$

dans laquelle N (rang du rhodium) vaut 45 et $\delta = 0{,}057$.

On trouve ainsi

$$\Delta\nu_H = 0{,}369$$

en bon accord avec la valeur optique de Paschen.

Les autres différences de fréquence peuvent être également comparées aux raies L du rhodium par les formules d'additivité.

$$K\beta_1 - K\alpha_1 = L\alpha \quad K\beta_2 - K\alpha_1 = L\beta_2$$
(notation de Siegbahn);

l'accord est assez bon pour la seconde relation, mais médiocre pour la première.

B) **Spectre d'absorption L du radium.** — J'ai complété l'étude du spectre d'absorption du radium[3] en faisant passer le faisceau incident à travers un tube de celluloïd à paroi mince de 2 mm. de diamètre, contenant une solution de chlorure de radium (25 mg. par centimètre cube) assez pure pour que la bande du baryum ne soit

1. *Ann. der Phys.*, 1916.
2. *Ibid.*
3. *C. R.*, **168** (1919) 854.

pas gênante. Grâce à l'absence du baryum et à la très faible absorption du celluloïd, on voit nettement les deux premières bandes L du radium et l'on peut mesurer les longueurs d'onde suivante :

Bande L_1.	$\lambda = 0{,}802.10^{-8}$ cm.
Bande L_2.	$\lambda = 0{,}670.10^{-8}$ cm.
Une bande faible tombe à. . .	$\lambda = 0{,}707.10^{-8}$ cm. et

n'a pu recevoir d'attribution certaine, la raie double $K\alpha$ du molybdène, présente à l'état d'impureté dans le spectre du tube Coolidge employé, rend son observation assez douteuse.

La valeur $\lambda = 0{,}659.10^{-8}$ précédemment donnée (*loc-cit.*) pour L_2 doit être corrigée suivant le chiffre donné plus haut; cette première mesure, exécutée sur une solution de radium contenant une quantité notable de baryum et renfermée dans un tube de verre mince, avait été faite dans de mauvaises conditions à cause de la présence du second ordre de la bande d'absorption K du baryum qui tombe précisément au voisinage de la bande L_2 du radium.

Les deux bandes L_1 et L_2 du radium se placent à l'endroit qui convient au nombre atomique 88 attribué à l'élément radium, ce corps ne paraît donc pas, au moins jusqu'ici, présenter d'anomalie due à son caractère fortement radioactif.

Spectroscopie des rayons X; sur le spectre d'absorption L du radium. — De Broglie [*C. R.*, **168** (1919) 854-855]. — Le spectre d'absorption des éléments pour les rayons X comporte, dans la région qui correspond au spectre L d'émission, plusieurs bandes d'absorption dont deux ont été mesurées par Wagner[1] pour l'or et le platine, et par moi[2] pour le tungstène, le mercure, le plomb, le thallium, le bismuth, le thorium et l'uranium: pour six de ces éléments j'ai pu également mesurer l'arête d'une troisième bande, plus faible et de plus courte longueur d'onde. Cette troisième bande est importante au point de vue théorique, parce que sa position en avant de tout le groupe rétablit la loi de Stokes; elle indique, de plus, que la théorie de Sommerfeld, qui ne prévoit que deux bandes, doit être complétée.

Ces bandes L d'absorption sont bien visibles, pour l'Uranium par exemple, lorsqu'on fait passer un faisceau de Rayons X à travers une solution contenant 0 g. 1 d'azotate d'uranium par centimètre cube, et renfermée sous une épaisseur de 2 mm. dans un petit récipient de celluloïd. Cela correspond à une quantité de matière absorbante de l'ordre du milligramme[3] à placer sur le trajet des rayons.

Il est donc relativement facile d'obtenir ainsi le spectre d'absorption L du radium : les données spectroscopiques de haute fréquence manquent presque totalement pour ce corps, pour lequel Siegbahn et Stenström ont seulement mesuré une ligne $\lambda = 1{,}010.10^{-8}$ cm.

En disposant d'après la fente du spectrographe environ 1 mg. de sulfate de radium à l'état solide, contenu dans un tube de verre capillaire, j'ai obtenu très nettement la bande d'absorption L_2 du radium, dont la discontinuité se place à la longueur d'onde $\lambda = 0{,}659.10^{-8}$ cm., assignant au radium le nombre atomique $N = 88$, en bon accord avec les prévisions.

1. Wagner, *Ann. der Phys.*, 1915.
2. M. de Broglie, *C. R.*, **162** (1916) 596 et *Journal de Physique*, 1916.
3. Voir pour la sensibilité de la méthode d'absorption pour les bandes K, le *Bull. de la Soc. de Physique*, séance du 14 avril 1919.

Sur le rendement des méthodes spectroscopiques pour rayons X. — **Seeman (H.)** [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 517]. — **Une nouvelle méthode de spectroscopie pour rayons X.** — **Friedrick (W.)** et **Seeman (H.)** (*Phys. Zeitschr.*, **20**, 55 (1919). — Examen comparatif de la méthode de Rutherford, de la méthode de Bragg et de la méthode de la chambre noire au point de vue de l'utilisation des rayons efficaces et de l'élimination des rayons parasites. Indications sur la meilleure position à donner au cristal, aux écrans et à la source. Influence de la forme de la fente et de l'épaisseur des pièces. Utilité d'une translation lente du cristal. Description d'un montage de précision destiné à l'étude des cristaux très petits et de rayons extrêmement pénétrants. L. Bloch.

Les bandes dites « du Cyanogène ». — **Grotrian (W.)** et **Runge (C.)** [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 545-548]. — Les auteurs ont utilisé des arcs *longs* semblables à ceux qu'on emploie aujourd'hui dans l'industrie de l'acide azotique et qui atteignaient 100 cm de long sous 5000 volts avec une intensité maximum de courant de 3 ampères. En projetant une image de l'arc sur la fente d'un spectroscope, il devient facile de séparer l'émission spectrale du voisinage des électrodes et l'émission spectrale dans la masse du courant gazeux. En employant un courant d'azote, les auteurs ont constaté d'abord que dans la masse de gaz l'émission spectrale était constituée presque exclusivement par les bandes dites du cyanogène, auprès des électrodes on voyait apparaître plus faiblement les bandes positive et négative de l'azote. Il devenait donc assez naturel d'attribuer également à l'azote les bandes classiques du cyanogène.

D'abord, on a constaté que l'azote commercial pur, à 99,5 pour 100, ne contient pas de cyanogène, ni à l'entrée ni à la sortie de l'arc (Wartenberg). De plus, l'aspect des bandes était le même entre électrodes de Ca, Fe, Pt, Mg, Al et même de charbon, ce qui montre que la faible teneur, d'ailleurs variable en charbon des électrodes métalliques n'intervient pas, fait confirmé par l'absence des bandes caractéristiques et des raies intenses du carbone. Une addition de CO_2 à l'azote ne modifiait pas les bandes ou en diminuait l'intensité. Il est donc clair que les bandes dites du cyanogène, sont en réalité attribuables à l'azote.

La cause de la fausse tradition qui s'est établie à leur sujet est le fait que dans les arcs courts éclatant dans l'air les bandes du cyanogène apparaissent fortement entre électrodes de charbon, non entre électrodes métalliques. MM. Grotrian et Runge expliquent ce fait très simplement en disant qu'en présence d'oxygène le spectre de bandes de ce métalloïde efface celui de l'azote. Le charbon, qui fixe l'oxygène par combustion, laisse apparaître par cela même le spectre de l'azote dans son voisinage, et le cuivre qui partage à un moindre degré la même propriété laisse aussi apercevoir les bandes du cyanogène, tandis que celles-ci sont invisibles entre électrodes de graphite (carbone inoxydable). Dans l'arc long, alimenté, non par de l'azote, mais par de l'air, les bandes du cyanogène sont invisibles ; elles reparaissent sitôt que par barbotage dans l'acide pyrogallique l'air a été suffisamment privé d'oxygène. Ce sont donc des bandes de l'azote. L. Bloch.

Phénomènes cosmiques

Une propriété de la plaque photographique analogue à l'effet de Purkinje. — **Parkhurst (J.A.).** [*Astrophys. Journ.*, **49** (1919) 202-206]. L'effet de Purkinje est le suivant : si deux sources de lumière, l'une blanche, l'autre rouge, paraissent égales pour une certaine intensité, elles ne restent pas égales si l'intensité de deux sources est modifiée dans le même rapport ; par exemple, si l'intensité des deux sources est doublée, la rouge apparaîtra plus brillante que la blanche. Une propriété analogue avait été trouvée par Abney et d'autres observateurs pour la plaque photographique. L'auteur montre que l'erreur introduite en le négligeant, dans les mesures de photométrie stellaire par la méthode photographique, est du même ordre de grandeur que les erreurs accidentelles.

L. Brüninghaus.

Effet de l'éclipse totale de soleil (21 août 1914) sur la propagation des ondes électriques (Projet de recherche reçu par le comité des recherches radiotélégraphiques de l'Association britannique pour l'avancement des sciences) [*Phys. Rev.*, **3** (1914) 479-481]. — La prochaine éclipse totale de soleil fournit une occasion d'étendre nos connaissances sur la propagation des ondes électriques dans l'air à la lumière du soleil et dans l'obscurité, et sur les limites de régions éclairées et non éclairées. L'éclipse sera totale suivant une bande s'étendant du Groenland aux monts de l'Indus à travers la Norvège, la Suède, la Russie et le Pérou. En Russie, la durée de la totalité dépassera deux minutes.

On se propose d'élucider les deux questions principales suivantes :

1° Lois de propagation des ondes dans l'ombre et la pénombre, en ce qui concerne l'absorption et la réfraction.

2° Variation d'intensisé de fréquence et de caractère des ondes électriques naturelles et des décharges atmosphériques. L. Brüninghaus.

Détermination photo-électrique de l'éclat de la couronne à l'éclipse du 8 juin 1918. — **Kunz (Jacob)** et **Stabbins (Joel)** [*Astrophys. Journ.*, **49** (1919) 137-152]. — Au moyen d'une cellule photo-électrique au potassium, les auteurs comparent l'éclat de la couronne avec une bougie étalon, avec la pleine lune, et avec une surface déterminée de nuage pendant la totalité et en plein soleil. Les résultats numériques sont les suivants :

	Bougie-mètre
Intensité totale de la couronne observée . .	0,60
La même, rapportée à l'extérieur de l'atmosphère	1,07
Rapport observé de la couronne à la pleine lune	0,6
Le même rapporté à l'extérieur de l'atmosphère	0,50
Rapport observé de la couronne à un cercle de nuage de 1/2° de diamètre et à 8° du soleil (non éclipsé)	0,105
Le même durant la totalité.	640
Rapport d'intensité du nuage à 8° du soleil, à la lumière du jour à celle de la même surface pendant la totalité.	6100

L. Brüninghaus.

Polarité magnétique des taches solaires. — **Hale (G. E.)**, **Ellerman (F.)**, **Nicholson (S. B.)**, et **Joy (A. H.)**. [*Astrophys. Journ.*, **49** (1919) 153-178]. — Il est possible de déterminer la polarité magnétique d'une tache solaire, par l'observation, au moyen d'un Nicol et d'une lame quart d'onde, des intensités relatives des *n* — composantes d'un triplet de Zeeman dans le spectre de cette tache. On peut en outre déterminer avec une grande précision l'inclinaison des lignes de force dans les taches.

Environ 60 pour cent de toutes les taches forment des groupes binaires dont les membres sont de polarité magnétique opposée. D'ailleurs, les taches unipolaires possèdent

en général les caractéristiques des groupes bipolaires.

Avant le dernier minimum des taches solaires, la polarité magnétique des taches unipolaires et des membres précédents des taches bipolaires était positive dans l'émisphère sud et négative dans l'hémiphère nord du soleil. Depuis le minimum, ces signes se sont renversés.

L. Brüninghaus.

« Les phénomènes électriques apparaissant aux grandes altitudes dans l'atmosphère ». — [*Nature,* **103** (1919) 311]. — Dans un travail sur « les phénomènes électriques apparaissant aux grandes altitudes dans l'atmosphère » lu récemment devant l' « *Institution of Electrical Engineers* » le Dr Chapman donne une esquisse générale de la question. Il paraît en définitive accepter la théorie de Birkeland-Störmer au sujet des orages magnétiques et des aurores boréales, à ceci près qu'à l'inverse de Birkeland il pense que les charges électriques issues du soleil sont des rayons α, et non des électrons. Il suppose que les couches supérieures de l'atmosphère sont assez bonnes conductrices pour que la charge de rayons α qui leur parvient se répartisse presque instantanément et d'une façon uniforme sur une surface sphérique, ne modifiant pas de la sorte le champ électrique des niveaux inférieurs. Il attribue les principaux phénomènes des orages magnétiques au déplacement vertical de ces couches chargées, poussées par des mouvements correspondants de l'atmosphère.

L. Brüninghaus.

La mesure de l'électricité de la pluie au moyen d'un galvanomètre. — Herath (F.) [*Phys. Zeitschr.,* **15** (1914) 155-159]. — Une détermination par un galvanomètre Deprez-d'Arsonval de l'électricité de la pluie reçue sur une toile de 25 m² surface, qui constate encore la prépondérance de la pluie positive. La toile était supportée par six isolateurs d'ébonite entourés par deux cylindres de métal, et séchés par des morceaux de sodium.

A cause de la grandeur de la surface réceptrice le courant produit était facilement mesurable par le galvanomètre. De plus les déterminations de la quantité de la pluie et de la grandeur des gouttes donnent les résultats suivants :

Les courants positifs apportés par la pluie ordinaire par cm² de la surface réceptrice sont de l'ordre de 10^{-15} amp. courants de 10^{-14} ou de 10^{-16} étant fort rares.

Les courants négatifs sont plus petits et n'atteignent jamais la valeur de 10^{-14}. Dans la plupart des pluies le signe de la charge ne change pas ; les changements accompagnent seulement les pluies orageuses. Le changement de positive en négative est accompagné par une cessation momentanée de la pluie. La quantité d'électricité positive apportée est environ 15 fois plus grande que la négative. La durée de la pluie positive est 13 fois celle de la négative. La pluie positive contient 0,1 à 6,0 U.E.S. d'électricité par cm³; la négative ne contient que 0,1 à 0,6 U.E.S. par cm³.

J.-L. Wendt.

Technique

Sur l'apparition continuelle de gaz dans les tubes à vide. — Winchester (G.) [*Phys. Rev.,* **3** (1914) 287-295]. — Des électrodes chimiquement pures émettent des gaz en différentes proportions; par exemple, de deux cathodes de même poids (et même métal) l'une se montrer riche et l'autre très pauvre en hélium ou en hydrogène, lorsqu'on leur applique les mêmes potentiels élevés dans un vide très poussé. Ceci conduit à penser qu'il s'agit simplement de phénomènes d'occlusions et non de désintégration même infiniment faible de l'atome d'aluminium.

D'autre part, pour l'hélium et le néon, une vérification de cette occlusion résulte du fait que ces gaz peuvent être entièrement éliminés du tube ; autrement, on devrait pouvoir en faire dégager de nouvelles quantités en attendant assez longtemps, et appliquant des potentiels assez élevés aux électrodes. On peut penser que ces gaz proviennent simplement de l'atmosphère, et se sont occlus dans le métal.

Le cas de l'hydrogène est différent. Les choses semblent se passer pour ce gaz comme s'il était un produit de désintégration du métal, un peu à la façon dont les particules α proviennent du radium; mais, tandis que le radium se désintègre spontanément, l'hydrogène nécessiterait l'aide d'un champ électrique élevé pour pouvoir se dégager du métal.

L. Brüninghaus.

Une méthode pour la détermination des poids moléculaires des petites quantités de gaz. — Kundsen (M.) [*Ann. d. Phys.,* **44** (1916) 525-536]. — On remplace la méthode de diffusion par la mesure de l'amortissement des oscillations d'une sphère de verre suspendue dans le gaz à mesurer par un fil de quartz. La méthode donne un rapport entre les poids spécifiques de l'oxygène et de l'air de 1,117, la détermination directe donnant 1,105.

J. L. Wendt.

Coefficients positifs et négatifs de température des résistances des conducteurs non électrolytiques. — Streintz (I.) [*Ann. d. Phys.,* **44** (1914) 545-555]. — Un examen théorique des difficultés, avec une détermination du coefficient du platine noir après l'extraction complète de l'air.

J.-L. Wendt.

Fuite de surface sur les isolateurs. — Curtis (H. L.) [*Phys. Rev.,* **3** (1914) 490-491]. — La résistance entre deux conducteurs isolés par un diélectrique dépend dans de larges mesures des conditions à la surface du diélectrique. Si l'isolateur est dans une atmosphère humide, l'eau qui se condense sur lui accroît, comme on sait, les fuites par la surface. On se proposait ici de trouver la relation entre la fuite et l'humidité condensée. Rien de bien particulier à signaler qui ne soit déjà connu.

L. Brüninghaus.

Sur une précaution indispensable dans la photométrie des grandes intensités au moyen des cellules photoélectriques de grande sensibilité. — Elster (J.) et Geitel (H.) [*Phys. Zeitschr.,* **5** (1914) 610-611]. — Les cellules à potassium décrites précédemment par les auteurs et contenant de l'argon raréfié fonctionnent très convenablement tant que l'intensité du courant photoélectrique reste inférieure à 10^{-6} ampère. Il y a alors proportionnalité satisfaisante entre le courant et l'intensité de la lumière incidente. Mais il n'en est plus ainsi lorsqu'on opère avec des sources très intenses, par exemple en plein soleil sans diaphragme. Il se produit alors sous l'effet de la lumière une ionisation disruptive et le courant augmente beaucoup plus vite que l'intensité de la lumière incidente. Aussi convient-il dans ce cas de sacrifier la haute sensibilité des cellules remplies d'argon pour opérer sur des cellules soigneusement vidées, pour lesquelles la proportionnalité se retrouve même avec les éclairements les plus intenses.

L. Bloch.

Un puissant tube à rayons de Röntgen. — Coolidge (W. D) [*Phys. Rev.,* **2** (1913) 409-431]. — Ce

nouveau tube diffère de ceux de type courant par les points suivants :

La pression, au lieu d'être comme dans le tube ordinaire, de quelques microns, est aussi basse que possible, c'est-à-dire de l'ordre de quelques centièmes de microns.

La cathode consiste en un filament de tungstène ou de tantale qui peut être chauffé électriquement et en un cylindre ou anneau d'un métal réfractaire (tungstène ou molybdène) convenablement placé par rapport au filament. Ce cylindre ou anneau est relié soit à la portion chauffée de la cathode, ou à une source extérieure de courant au moyen de laquelle son potentiel peut être porté à la valeur voulue, relativement à la portion chauffée. La partie chauffée de la cathode sert comme source d'électrons, tandis que l'anneau ou le cylindre contribue à produire au voisinage de la cathode un champ électrique tel que le faisceau de rayons cathodiques présente le degré voulu de convergence sur l'anticathode. Celle-ci fonctionne en même temps comme anode. On n'obtient, encore une fois, un résultat satisfaisant que si le vide est poussé très loin, de sorte que le tube, monté à la manière habituelle, ne débite aucun courant pour une différence de potentiel de plus de 100 000 volts.

On verra plus loin qu'il ne se produit pas d'ions positifs dans le tube en activité. La théorie de son fonctionnement

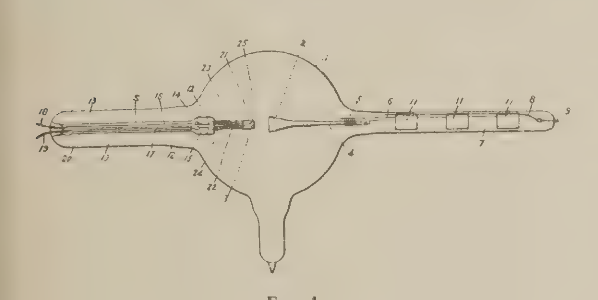


Fig. 1.

est alors très simple. La décharge est du caractère purement thermionique. La loi d'émission des électrons par le filament paraît être en accord avec la loi de Richardson, qui dit que le courant thermionique maximum qui peut être émis par un filament chaud est :

$$i = a \cdot \sqrt{T} e^{-\frac{b}{T}},$$

où T est la température absolue, e la base des logarithmes népériens, et a et b des constantes. Pour le tube décrit ici, dans les limites de température et de voltage expérimentés, cette loi simple rend parfaitement compte de la conductibilité du tube. Ce n'est qu'à des températures plus élevées que la loi n'est plus tout à fait exacte.

Voici maintenant la description détaillée du tube. La figure 1 en montre une vue d'ensemble ; la figure 2 donne les détails de la cathode et de l'anticathode.

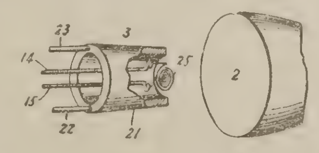


Fig. 2.

25 est un filament de tungstène, enroulé en forme de spirale plane ; c'est un fil de 0,216 mm. de diamètre et de 33,4 mm. de longueur ; la spirale obtenue a 3,5 mm. de diamètre extérieur. Il est porté par de gros fils de molybdène 14 et 15, aux autres extrémités desquels sont soudés les deux fils de cuivre 16 et 17, qui sont soudés à leur tour aux fils de platine 18 et 19. Les fils de molybdène sont scellés directement dans une pièce de verre spécial 12 de même coefficient de dilatation que le molybdène : le support du filament chaud est ainsi fixé de façon rigide, par l'intermédiaire du tube de verre 13. Le filament est chauffé par le courant d'une petite batterie d'accumulateurs bien isolée ; le courant peut être réglé facilement

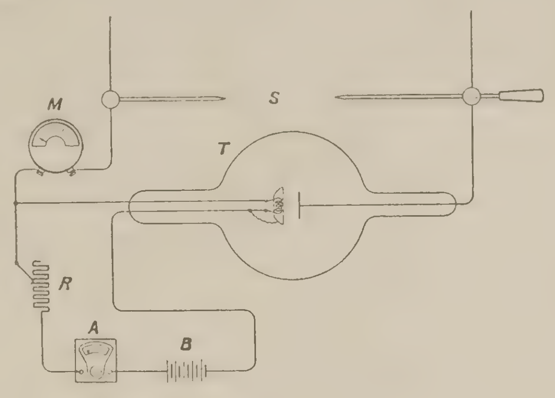


Fig. 3.

de 3 à 5 ampères, ce qui correspond à une différence de potentiel entre les extrémités du filament comprise entre 1,8 et 4,6 volts et à une température variant entre 1890 et 2540 degrés absolus. 21 est le tube de molybdène cylindrique : il a 6,3 mm. de diamètre intérieur et est monté concentriquement au filament de tungstène, dont il dépasse le plan vers la droite d'un millimètre. Il est supporté par deux gros fils de molybdène 22 et 23 qui sont scellés dans l'extrémité du tube de verre 12. Il est relié métalliquement à l'un des conducteurs du filament. Outre qu'il agit pour concentrer le faisceau, il évite aussi une décharge du revers de la portion chauffée de la cathode.

L'anticathode 2, qui sert aussi d'anode, consiste en une seule pièce de tungstène forgé dont la face en regard de

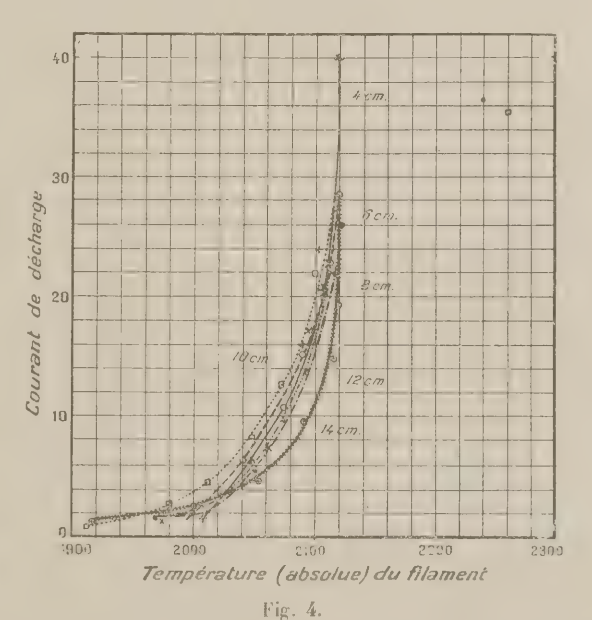


Fig. 4.

la cathode à $1^{cm},9$ de diamètre. Un fil de molybdène 5 l'attache solidement au support de molybdène 6, comme le montre bien la figure. Les anneaux 11 servent à la fois comme support et pour faciliter par conductibilité de refroidissement du fil.

Le tube a 18^{cm} de diamètre environ. Les précautions

usuelles sont prises pour avoir un vide poussé aussi loin que possible.

Le tube est monté comme l'indique la figure 3, qui est suffisamment explicite pour qu'il soit inutile d'entrer dans beaucoup de détails. Comme source à haut potentiel, on utilise une machine Snook de 10 K. W. Ce tube a la propriété de ne laisser passer le courant que dans le sens pour lequel le filament incandescent est cathode; il peut donc redresser lui-même le courant qui l'alimente si celui-ci est, par exemple, alternatif. Il est cependant préférable pour son bon fonctionnement de lui fournir du courant dans un seul sens.

L'intensité du courant de décharge dépend, comme il a déjà été indiqué, avant tout de la température du filament. La figure 4 représente la relation entre ces deux quantités, pour chaque voltage : ceux-ci sont représentés par la longueur de l'étincelle équivalente, dans l'air (distance entre les pointes de l'excitateur, voir figure 3).

Ces courbes montrent que, dans de grandes limites, la grandeur du courant de décharge est pratiquement indépendante du voltage, ce qui signifie que, dans ces expériences, le courant avait toujours sa valeur de saturation.

Si la température du filament est basse, il n'émet qu'un petit nombre d'électrons, et le courant de décharge ne peut, en conséquence, qu'être petit. Le voltage n'a pour effet que d'accroître la vitesse des rayons cathodiques et par suite le pouvoir pénétrant des rayons Röntgen.

Des mesures directes ont enfin montré qu'à longueur égale d'étincelle équivalente, le tube fournit des rayons de même pouvoir pénétrant qu'un tube étalon ordinaire, ce qui est précieux pour les applications. Le tube peut en outre fonctionner de façon continue pendant plusieurs heures, sans que ses caractères changent notablement. A ces commodités qui recommandent l'emploi de ce tube au point de vue pratique s'ajoutent les suivantes : Le tube ne manifeste pas de fluorescence du verre et par le réchauffement local de l'hémisphère antérieur, le voltage au départ est le même qu'en marche. Le tube permet de réaliser un faisceau primaire homogène et intense de rayons Röntgen, et dont le pouvoir pénétrant a la valeur voulue. L. Brüninghaus.

Un spectrophotomètre à polarisation utilisant le prisme de Brace. — Brace Lemon (H). [*Astroph. Journ.*, 39 (1914) 204-215]. — Les deux facteurs qui conditionnent la sensibilité d'un photomètre ou d'un spectrophotomètre sont : 1° L'élimination de toute ligne séparatrice entre les deux champs à comparer. 2° La plus grande conservation possible de lumière, de sorte que l'éclairement des deux champs soit supérieur à 500 bougies-mètre. Le cube de Lummer-Brodhun ou le prisme de Brace, dont la ligne de séparation ne dépasse pas quelques longueurs d'onde de largeur, satisfont à la première condition. En spectrophotométrie, cependant, le cube Lummer-Brodhun doit être utilisé avec un système dispersif auxiliaire (prisme), tandis que le prisme de Brace fournit lui-même à la fois la dispersion et les deux champs, d'où l'avantage de son emploi. L'auteur propose ici certains perfectionnements au montage adopté par Brace. Dans l'appareil original, en effet, c'est en modifiant la largeur d'une des fentes que l'on produit l'égalité des deux champs : on modifie du même coup la pureté du spectre, ce qui peut introduire, comme on le conçoit, de grosses erreurs, pour peu que l'élargissement de fente doive être notable. Il faut alors construire des courbes de correction, dont l'allure dépend du reste de la longueur d'onde, ce qui rend impossible une correction parfaite, le nombre des courbes étant forcément limité.

Ces inconvénients ont été entièrement évités en introduisant dans l'un des collimateurs un système de deux nicols, dont l'un peut tourner autour de l'axe du collimateur, d'un angle lu sur un cercle divisé. Ainsi sera réglée pour l'égalité l'intensité du faisceau de comparaison. Dans le montage de ces nicols (fig. 1), trois précautions doivent être observées :

1° Les nicols doivent avoir la forme de parallélépipèdes rectangles dont les faces terminales sont disposées perpendiculairement à l'axe du collimateur; l'axe de rotation du nicol mobile doit en outre coïncider avec l'axe du collimateur. Ce réglage est assuré lorsque, observant une brillante ligne spectrale, comme D_3 de l'hélium, cette ligne reste à la croisée des fils du réticule lorsqu'on fait tourner le nicol N_2;

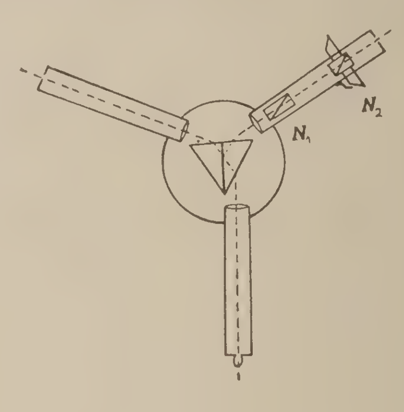


Fig. 1.

2° Il est également important que le nicol fixe soit le plus voisin du prisme de Brace, car alors l'azimuth entre le plan de polarisation et les surfaces du prisme est fixe, et par conséquent, aucune variation d'intensité ne peut intervenir du fait de la polarisation partielle subie par la lumière en traversant le prisme de Brace; faute de quoi, il y a lieu d'établir des courbes de correction, ce qui ramène la difficulté initiale;

3° Une troisième condition est de placer le prisme de Brace par rapport aux faisceaux des collimateurs, de façon que le faisceau polarisé soit reçu sur la bande d'argent, comme le montre la figure 1, tandis que le faisceau de l'autre collimateur passe au-dessus et au-dessous de la région argentée. Toute absorption due à la bande d'argent et aux nicols est par suite exercée sur le seul faisceau provenant de la source-étalon et les pertes de lumière peuvent par suite être compensées en prenant une source-étalon assez intense, ce qui est facile. La source comparée ne subit d'autres pertes que celles dues aux deux lentilles et au prisme.

L'appareil ainsi constitué, contrôlé au secteur tournant, a donné des résultats tout à fait satisfaisants, pour diverses longueurs d'onde. Aucune correction ne s'introduit dans son emploi. L. Brüninghaus.

Spectroscope pour rayons Röntgen. — Rohmann (H.) [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1914) 510]. — Description d'un appareil dans lequel un faisceau de rayons Röntgen sensiblement parallèles tombe sur une lame de mica courbée sur la surface d'un cylindre. A cause des variations de l'angle d'incidence il y a réflexion sélective pour différents groupes de rayons (raies spectrales) et l'on obtient des spectres semblables de tous points à ceux qu'a signalés M. de Broglie. L. Bloch.

Le Gérant : Pierre Auger.

83727. — Paris. Imp. Lahure, rue de Fleurus, 9.

Tome Onzième. 11[e] Année. — Fascicule 10. Septembre-Octobre 1919.

MÉMOIRES ORIGINAUX

Les actions chimiques du rayonnement

Par M. Eugène WOURTZEL

[Faculté des Sciences, Laboratoire de Mme Curie].

Introduction.

Les actions chimiques, produites par les substances radioactives, sont encore très peu étudiées à l'heure actuelle. Pourtant, l'étude de cette question est susceptible d'élargir nos connaissances aussi bien sur les propriétés des rayonnements que sur le mécanisme des réactions chimiques. En effet, les rayonnements radioactifs présentent une source d'énergie si régulièrement distribuée dans l'espace qu'il serait difficile d'en citer une semblable. De plus, en ce qui concerne le rayonnement α, son action peut être concentrée dans un espace très réduit. A la suite de cette étude, nous verrons, qu'elle peut être presque entièrement utilisée et exactement mesurée. Tel n'est pas le cas ni pour l'action chimique de la lumière, ni pour l'action de l'effluve, dont les effets sont souvent comparés à ceux produits par les substances radioactives. D'autre part, les rayonnements radioactifs constituent une source d'énergie de très grande intensité. Ainsi, ils provoquent des réactions chimiques des plus curieuses et sont susceptibles de dégager les éléments à l'état chimiquement très actif. A ce point de vue, cette étude ne sera pas sans intérêt aussi pour la chimie pure.

Les données expérimentales suffisamment précises étant encore peu nombreuses, il m'a semblé prématuré de faire une théorie de ces phénomènes, quoique des tentatives semblables aient été déjà faites. Il m'a semblé indispensable de procéder d'abord à l'étude systématique des réactions radiochimiques — ce terme nouveau me paraît d'un emploi juste — pour établir les lois fondamentales qui les concernent. En premier lieu, je me suis restreint à l'étude des systèmes gazeux, car, au point de vue physicochimique, les systèmes gazeux présentent des relations les plus simples, et, au point de vue expérimental, l'application de la technique moderne y permet la plus grande facilité de maniement dans des conditions les plus variables.

Cette technique nécessite, pourtant, un appareillage assez compliqué. Ainsi le choix d'une méthode expérimentale précise et appliquable à un grand nombre de cas s'impose tout d'abord et détermine le succès du travail. L'article présent se divise en deux parties, la première comprenant le résumé critique de recherches antérieures et le choix de la méthode expérimentale, la seconde — les données expérimentales obtenues. Ces dernières ont, en partie, fait l'objet de quelques publications préliminaires[1].

Les considérations théoriques, faites à la suite des recherches présentes feront l'objet d'un second article, actuellement à l'impression.

PREMIÈRE PARTIE

État actuel de la question et choix de la méthode expérimentale.

Chapitre I. — Résumé des recherches antérieures.

L'action chimique des rayonnements a été signalée, tout d'abord par Giesel[2], qui a remarqué que les solutions de radium donnent naissance à un dégagement continu d'oxygène et d'hydrogène. Ce fait fut ensuite l'objet de quelques essais de la part de MM. Runge et Bodländer et de MM. Ramsay et Soddy[3]. Depuis, aucune recherche notable n'a paru jusqu'en 1908, lorsque MM. Cameron et Ramsay ont publié une recherche sur l'action chimique, produite par l'émanation du radium dans quelques gaz[4]. Ces auteurs ont opéré dans les conditions suivantes. L'émanation, provenant de quelques décigr. de Ra Br_2 en solution, fut débarrassée, par des traitements chimiques convenables, des impuretés qui l'accompagnent : (H_2, O_2, vapeur d'eau, gaz carbonés, etc.), puis mélangée aux quelques c.c. du gaz étudié et introduite dans le vide barométrique au-dessus du mercure. On y maintenait le volume constant et on suivait la marche de la réaction en observant les déviations du niveau dans la branche ouverte du manomètre. MM. Cameron et Ramsay sont arrivés aux conclusions suivantes : l'eau à l'état liquide, se décompose, en dégageant de l'hydrogène et de l'oxygène, le second se combinant en partie avec de l'eau pour former de l'eau oxygénée. A l'état de vapeur, à 130°, la décomposition observée est nulle. Par contre, le mélange tonnant se combine, pour

1. *C. R.*, 157-929, 158-57 ; — *Journ. de Ch. et Ph. Russe*, *C. R.*, février 1915.
2. Giesel, *Ber.*, **35** (1902) 3605.
3. Ramsay et Soddy, *Proc.*, **72** (1905) 204.
4. Cameron et Ramsay, *Soc.*, **93** (1908) 966.

former de l'eau et un peu d'eau oxygénée. L'ammoniaque se décompose en N_2 et H_2, inversement, le mélange de ces gaz s'unit pour former de l'ammoniaque. L'oxyde de carbone se décompose en carbone, oxygène et CO_2, l'acide carbonique en C, CO et O_2.

Au point de vue quantitatif, MM. Cameron et Ramsay ont observé que la quantité de gaz ayant participé à la réaction suit une loi exponentielle, dont la période est approximativement égale à celle de l'émanation.

En 1909, M. Debierne[1] a mis en évidence que l'eau peut être décomposée par des rayons pénétrants du radium, sans qu'elle soit mise au contact direct avec les substances radioactives. En reprenant les expériences de M. Debierne, M. Kernbaum[2] a trouvé que le gaz dégagé par l'action des rayons pénétrants est de l'hydrogène pur, alors que l'oxygène se fixe à l'état d'eau oxygénée. Nous verrons, plus tard, que l'observation de M. Kernbaum ne se vérifie que dans le cas d'un rayonnement très faible. L'année suivante, M. Debierne et Mme Curie ont mis en évidence la décomposition de l'eau par d'autres substances radioactives.

En 1910, M. F. L. Usher[3] a repris les expériences de MM. Cameron et Ramsay sur la décomposition et la synthèse de l'ammoniaque. En opérant avec de l'émanation, accumulée pendant 4-5 jours, d'une solution contenant 0,2111 gr. Rad. métallique, M. Usher a pu mettre en évidence que la quantité de gaz décomposé est proportionnelle non seulement à la quantité de l'émanation présente, mais aussi à la pression partielle du gaz ammoniac. La décomposition a pu être amenée à 65 pour 100 de la quantité initiale du gaz ammoniac et s'arrêtait seulement par suite de l'extinction de l'émanation. L'analyse chimique faite l'expérience terminée, décela une perte notable en hydrogène.

En étudiant la réaction inverse, M. Usher a pu observer une diminution de pression, ce qui a été constaté aussi par MM. Cameron et Ramsay. L'analyse chimique a décelé une formation d'ammoniaque en proportion très faible, mais une perte notable en hydrogène : M. Usher en a conclu, que l'hydrogène s'absorbe dans le verre sous l'influence du rayonnement α et confirma cette conclusion par une expérience directe. Dans les expériences de MM. Cameron et Ramsay et M. Usher, les dimensions des tubes manométriques étaient très réduites, ce qui augmentait la précision des lectures manométriques mais diminuait la quantité d'énergie absorbée dans le gaz même. M. Usher a repris les expériences sur le gaz ammoniac, en l'introduisant dans un ballon de 2 litres de capacité, sous pression de 260 mm. et mélangé avec de l'émanation accumulée pendant 6 jours. La réaction n'a pas pu être poursuivie par une série de mesures, mais, au bout d'un mois, alors que l'émanation était déjà éteinte, le gaz a été soumis à l'analyse chimique. M. Usher trouva que la quantité de NH_3 décomposé est égale à 10,8 cc. En supposant que l'énergie du rayonnement serait alors utilisée à 90 pour 100, M. Usher calcule, que chaque particule de l'émanation peut détruire 134,000 mol. NH_3.

Nous verrons, par la suite, que tous les résultats expérimentaux de cette recherche extraordinairement soigneuse ont trouvé une confirmation complète. Effectivement, M. Usher a mis en évidence, que l'action chimique se produit tout le long du parcours des particules chargées, mais le coefficient d'énergie utilisée dans le ballon, fixé d'une façon absolument arbitraire, est estimé beaucoup trop haut En réalité M. Usher ne pouvait en utiliser que 28 pour 100, la pression du laboratoire étant trop faible. L'erreur est du simple au triple.

En 1911, parurent les recherches de M. F. L. Usher[1] sur la décomposition de l'eau par le rayonnement α et β. M. Usher trouva que le rayonnement α d'un curie de l'émanation peut dégager 130,17 c. c. de gaz tonnant, alors que le rayonnement β en dégage 20 fois moins. Il en déduit qu'une molécule de l'émanation peut décomposer 157 000 mol. de H_2O, à peu près autant qu'il en décompose d'ammoniaque. La même année parurent les recherches de M. Lind sur la formation du corps H Br en état gazeux et sur la décomposition du même corps en état liquide.

Ces recherches ont été faites dans le but de vérifier une théorie, énoncée par l'auteur, théorie, d'après laquelle le nombre M des molécules décomposées ou formées devrait être égal au nombre N de paires d'ions formées en même temps. En réalité M. Lind[2] trouve $\frac{M_{Br^2}}{N} = 1$ dans le cas de la première réaction, mais $\frac{M_{HBr}}{N} = 2.2$ dans le cas de la seconde. M. Lind explique l'écart entre les expériences et la théorie par le fait, que le gaz H Br liquéfié était renfermé dans un tube à parois épaisses, et que la quantité de l'émanation présente, mesurée par le rayonnement γ, était estimée beaucoup trop bas. Il est douteux, cependant, qu'une paroi de verre, même très épaisse, puisse réduire le rayonnement γ à 50 pour 100 de sa valeur. En 1912, parurent les recherches de M. Lind[3] sur la formation de l'ozone sous l'action du rayonnement.

M. Lind a fait agir l'émanation à travers les parois de tubes très minces, laissant traverser les rayons α.

1. Debierne, *Le Radium*, **6** (1909) 65.
2. Kernbaum, *ibid.*, **6** (1909) 225.
3. Usher, *Soc.*, (1910) 389 et 1193.

1. Usher, *Jahrb. Rad. u. El.*, **8** (1911) 323.
2. Lind, *Le Radium*, (1911) 289.
3. Lind, *Monatsh.*, **32** (1912) 295.

Ces tubes sont analogues à ceux employés par MM. Rutherford et Royds [1] avec la seule différence, qu'ils aboutissent par une petite boule à leur extrémité effilée. Cette boule était placée au centre d'un ballon, dont les dimensions étaient suffisantes pour que les rayons sortis du tube soient arrêtés à l'intérieur du milieu gazeux. En faisant tomber les rayons sur un écran de Zn S phosphorescent, M. Lind a pu déterminer la réduction du parcours des particules α de Rad. C., lequel émet les rayons les plus longs parmi tous les corps radioactifs en équilibre avec l'émanation. Cette réduction correspond à la partie initiale du trajet supprimée par les parois du tube intérieur. Les rayons α émis par l'émanation et le Rad. A. subissent la même réduction. Puisque l'on connaît les ionisations produites le long des trajets des particules α, on peut calculer l'ionisation totale, produite par les rayons sortant du tube. Il faut, cependant, aussi tenir compte de ce que les rayons, sortant dans des directions obliques, traversent une couche plus épaisse et subissent une réduction plus grande. M. Lind détermina cette réduction à l'aide d'une construction graphique. La quantité de l'émanation était déterminée en comparant son rayonnement pénétrant à celui d'un étalon du Radium.

L'ozone formé était enlevé par un courant d'oxygène et absorbé dans des laveurs contenant une solution de K I acidulée. La quantité d'iode mis en liberté était déterminée par la voie habituelle. Les rapports M/N, résultant de ces expériences, oscillent dans des limites très larges. M. Lind l'attribue à la destruction spontanée de l'ozone, tout en déclarant l'impossibilité de mettre en évidence son mécanisme. Les valeurs M/N maxima sont 1/1,9 et 1/2,6. M. Lind les considère comme exactes et en déduit le nombre théorique M/N = 1/2. Pourtant l'expérience n'offre aucune preuve de ce que l'effet maximum soit atteint et que le véritable rapport M/N ne pourrait être encore plus elevé.

La même année, parut l'article de M. Lind sur le mécanisme des réactions chimiques, produites par le rayonnement α [2]. M. Lind déduit une formule approchée pour le calcul du nombre d'ions au cas, où l'émanation est mélangée au gaz, contenu dans un petit récipient, et applique cette formule aux expériences antérieures, notamment à celles de MM. Cameron et Ramsay et de M. Usher. Quoique les nombres obtenus varient souvent du simple au double, pour les mêmes réactions, et que M. Lind choisit des nombres entiers arbitraires comme valeurs théoriques de M/N, il y voit une confirmation de la théorie exposée.

En 1913, parut la recherche de MM. Duane et Scheuer [3] sur la décomposition de l'eau : à l'état liquide, à l'état solide et à l'état de vapeur à 170°. Pour étudier l'action du rayonnement à l'état liquide, MM. Duane et Scheuer ont fait agir l'émanation à travers les parois d'un tube mince. Le tube était soudé à l'intérieur d'un tube capillaire, dont la section interne était toutefois suffisante pour que l'eau contenue puisse arrèter la totalité du rayonnement α. Les gaz, dégagés en dehors de l'action du rayonnement presque aussitôt qu'ils s'étaient formés, ont été périodiquement mesurés à la jauge, après quoi leur composition fut déterminée par l'explosion. Au début on trouvait un déficit considérable en oxygène qui diminuait au cours de l'expérience. A la fin, la totalité d'oxygène en défaut fut retrouvée sous forme d'eau oxygénée, en la décomposant par une solution de $K Mn O_4$ et en mesurant l'oxygène dégagé. La quantité de gaz tonnant dégagé, ajouté à l'oxygène en défaut, suivait la loi de la décroissance de l'émanation. Les gaz, dégagés au cours des expériences, dans la glace, poursuivies par une voie analogue, étaient constitués de gaz tonnant pur. Ainsi les auteurs arrivent à la conclusion, que la réaction se poursuit d'après l'équation $H_2O = H_2 + O$ et que l'eau oxygénée se produit par action secondaire de l'oxygène, dégagé à l'état naissant, sur l'excès d'eau. L'intensité du rayonnement a été déterminée directement, en plaçant le tube à émanation dans un condensateur suffisamment grand. L'ionisation étant trop forte au début, on faisait la mesure quelques semaines après avoir terminé l'expérience, et on tenait compte du rayonnement de la radioactivité induite à évolution lente, relativement forte dans ces conditions. Dans trois expériences sur l'eau à l'état liquide, on a trouvé, successivement, M/N 1,29, 1,23 et 1,06. Pour des raisons d'ordre purement expérimental, les auteurs accordent la préférence au dernier nombre seul. Ce rapport correspond au dégagement de 390 c. c. de gaz tonnant par curie, nombre 3 fois supérieur à celui trouvé par M. Usher. En raison de la technique très perfectionnée suivie par MM. Duane et Scheuer, c'est certainement à leurs mesures qu'il faut accorder la préférence.

A la p. 42 de leur article, les auteurs indiquent, qu'il serait plus logique de calculer la quantité d'eau décomposée. Le rapport M/N 1,06 devrait alors être substitué par 0,71. Dans la glace, le rapport M/N est trouvé environ 20 fois plus faible.

A l'état de vapeur, l'eau a été mélangée directetement avec de l'émanation dans un ballon clos ouvert après sept jours de chauffage ininterrompu. L'émanation a été déterminée par le rayonnement pénétrant et l'ordre de grandeur de l'ionisation produite par son rayonnement évalué d'une façon approchée.

Deux expériences ont donné des rapports M/N peu concordants et bien inférieurs encore. L'action du rayonnement β dans l'eau liquide est trouvée très faible. Contrairement aux expériences de M. Kern-

1. Mme Curie, *Traité de Radioactivité.*
2. *Journ. of Ph. Chem.* **16** (1912) 564.
3. Duane et Scheuer, *Le Radium*, **10** (1913) 33.

baum, le gaz dégagé contenait de l'oxygène en proportion notable.

Au point de vue expérimental, les résultats des belles recherches de MM Duane et Scheuer doivent être considérés comme définitifs. Au point de vue théorique les auteurs font remarquer, que 0,1656 c. c. de H_2 et 0,0828 c. c. de O_2 dégagés par le rayonnement dont le courant serait égal à 1 amp. sont de même ordre de grandeur que les volumes 0,123 c. c. de H_2 et 0,0615 c. c. dégagés par 1 amp. dans l'électrolyse. Ils y voient « une signification profonde dans la théorie de l'électrolyse et de la décomposition de la matière par le rayonnement α » et attribuent les écarts observés dans la glace et la vapeur, à la recombinaison du gaz tonnant alors continuellement soumis à l'action du rayonnement. Cette conclusion est en faveur de la théorie précédemment exposée, mais MM. Duane et Scheuer y mettent cependant quelques réserves. J'ajouterai, qu'il m'a paru difficile de généraliser les résultats d'une seule recherche même précise, et ceci d'autant plus que, justement, le corps choisi, l'eau présente bien des particularités au point de vue physico-chimique. Pour la même raison, la technique suivie par MM. Duane et Scheuer ne saurait être appliquée à d'autres recherches.

Ainsi, le travail de MM. Duane et Scheuer, terminé et publié alors que je procédais aux premières expériences dans le même laboratoire, ne diminue pas la nécessité d'accumuler d'abord le matériel expérimental et d'élaborer dans ce but une nouvelle méthode expérimentale ayant une portée générale.

Chap. II. — Choix de la méthode expérimentale.

§ 1. — *Conditions fondamentales.* — Ces conditions ont été posées de la façon suivante.

1° Se restreindre, d'abord, à l'étude des réactions, susceptibles de se produire dans des directions les plus simples et même, si possible, dans une seule direction :

2° Éliminer les produits formés dans la mesure du possible;

3° Suivre les réactions d'une façon complète et continue ;

4° Mettre en évidence, quels groupes des rayons α, β ou γ produisent l'effet chimique principal;

5° Comparer l'effet chimique produit à l'intensité du rayonnement utilisé;

6° Étudier l'influence de la pression et de la température sur l'effet chimique.

§ 2. — *Source du rayonnement.* — Je me suis servi de l'émanation du radium, en raison de la commodité, que présente son emploi. L'émanation provenait d'une solution contenant 0,55 gr. $Ra\,Br_2\,2H_2O$ que Mme Curie a mise, très obligeamment à ma disposition.

L'emploi de l'émanation à l'intérieur des tubes minces présente des avantages indiscutables alors que l'on opère dans des systèmes liquides. Autrement, le maniement de ces tubes serait trop délicat pour le travail courant; de plus, ces tubes, chauffés au-dessus de 100°, se porcelanisent et éclatent.

J'ai préféré alors employer de l'émanation mélangée directement au gaz étudié. Au premier abord, ce procédé possède l'inconvénient, que le rayonnement de l'émanation est alors partiellement absorbé par les parois du récipient qui la contient. Il est impossible de déterminer, exactement, l'ionisation qui s'y produit, puisque le champ électrique altère la disposition du dépôt actif, en le ramenant sur l'électrode négative.

J'ai réussi à tourner cette difficulté de façon suivante. Soit à des dimensions croissantes, soit à des pressions croissantes, la proportion du rayonnement α utilisé augmente en tendant à devenir complète. Tel est le cas pour le rayonnement de l'émanation, tel est le cas aussi pour ses descendants, puisque, en absence du champ électrique, le dépôt du Rad A et Rad C par simple diffusion aurait diminué pour devenir nul.

L'effet chimique, correspondant à l'utilisation totale du rayonnement peut donc être trouvé par extrapolation. L'ionisation correspondante peut alors être calculée à partir du nombre des particules α, émises et des courbes d'ionisation.

Parmi les deux variantes d'extrapolation celle en fonction de la pression m'a paru bien préférable, tant qu'il serait mis en évidence que la pression n'exerce pas d'autres influences sur les réactions étudiées. Alors, il serait possible d'établir toute la courbe d'extrapolation par une seule série de mesures, en opérant à des pressions toujours croissantes. On aurait aussi l'avantage d'opérer dans des récipients relativement réduits. La quantité d'émanation, relative à chaque point de la courbe, pourrait être déterminée à partir de la quantité initiale de l'émanation introduite, mesurée par son rayonnement γ, et de la courbe de sa décroissance. Ainsi, l'erreur possible, commise dans la mesure du rayonnement γ, se transmet toujours dans le même sens et en même proportion; l'allure de la courbe d'extrapolation n'en serait point modifiée.

§ 3. — *Mesures de l'effet chimique produit.* — Le procédé manométrique appliqué par MM. Cameron et Ramsay n'est sensible que lorsqu'on opère dans des volumes très réduits; pour y utiliser le rayonnement en proportion notable il faudrait opérer sous des pressions trop élevées. De plus, on resterait en présence des produits de la réaction et le contrôle chimique continu serait incommode.

M'étant rendu compte de la sécurité, que présente l'emploi de la technique expérimentale moderne de

basses températures au cours de mes recherches sur les poids atomiques[1], je me suis restreint alors à l'étude des gaz facilement liquéfiables, susceptibles de se détruire en dégageant des gaz permanents. Ces derniers peuvent être périodiquement séparés par simple évacuation à basse température; alors leur mesure et analyse chimique peuvent être faites avec toutes les facilités voulues. Il faut cependant noter, qu'en faisant le vide au-dessus des fortes quantités de l'émanation même à la température de l'air liquide, on constate des pertes en substance radioactive. On considère, à l'heure actuelle, la condensation de l'émanation non comme une simple solidification, mais comme une dissolution dans la surface refroidie, possédant une tension variable en fonction de la quantité de l'émanation retenue par unité de surface. Si tel est le cas, les particules solidifiées du gaz contenu dans le ballon auraient constitué de nouveaux centres de condensation, et la tension de dissolution dans l'émanation serait diminuée.

L'expérience directe a confirmé ce point de vue. En présence des gaz H_2S, N_2O, CO_2, les pertes en émanation ne se produisent point, ainsi que le montre la mesure de l'activité des gaz dégagés. Avec l'ammoniaque, les pertes se sont produites, d'abord, en proportion notable, de sorte que la burette à mesure en devenait lumineuse. Quatre expériences en étaient perdues, et j'étais sur le point d'abandonner l'expérience, lorsqu'un tour de main très simple m'a permis de parer à cette difficulté.

J'y reviendrai au cours des chapitres suivants. L'étude des gaz liquéfiables m'a permis aussi d'éviter l'inconvénient de mesures directes des pressions élevées, en mesurant le gaz à étudier dans le volumètre auxiliaire par portions, que l'on condensait ensuite dans le ballon à réaction.

[1] Wourtzel, *J. Ch. Ph.*, **11** (1913) 214.

Chap. III. — Dispositif expérimental employé.

§ I. — *Appareillage général.* — Cet appareillage est représenté sur la figure 1.

L'appareil est, naturellement, en verre soudé, portant des robinets et des raccords à l'émeri, graissés par le lubréfiant bien connu de Travers et tenant le vide d'une façon absolue.

Les appareils à dégagement et les tubes à réactifs, destinés à la purification chimique des gaz étudiés,

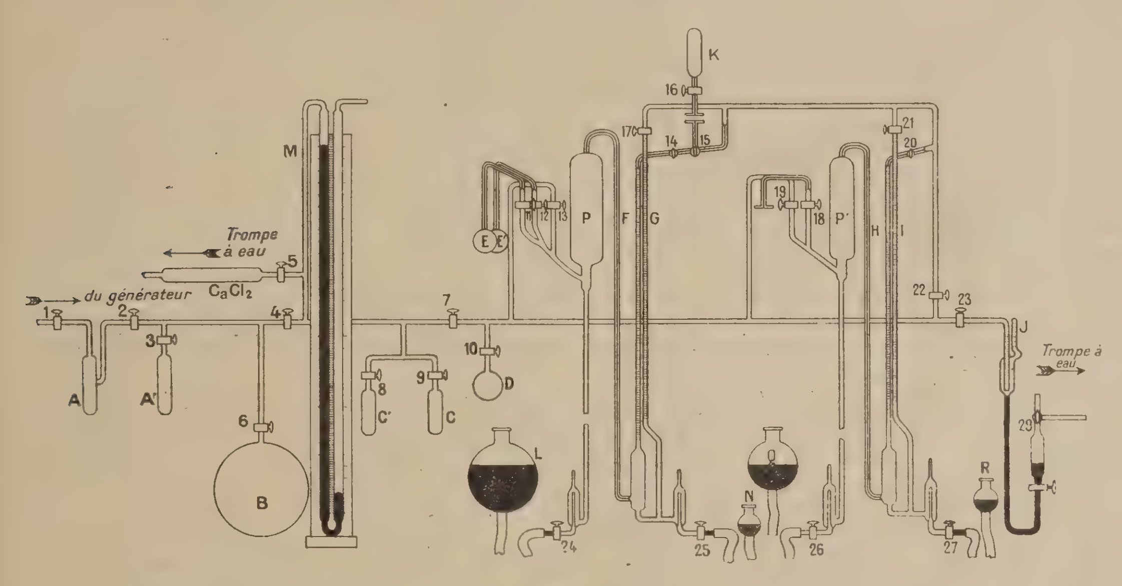


Fig. 1.

ne sont pas montrés sur le dessin. A et A′ sont des ampoules à distillation des gaz. B, le ballon, destiné à conserver le gaz purifié. Le manomètre à mercure M, placé devant une échelle en verre divisée en mm., communique soit avec les ampoules à distillation à travers 4, soit avec l'appareil à mesure à travers 7. Le robinet 5 fait communiquer tout le système avec la trompe à eau. C et C′ sont des tubes à charbon de noix de coco destinés : la première à l'évacuation préalable, jusqu'à 0,01 mm., la seconde à l'évacuation définitive, de l'ordre 0.001 mm.

Le ballon jaugé D sert de volumètre auxiliaire, destiné à la mesure préalable du gaz étudié. Les ballons E et E sont les récipients à réaction. A l'aide des robinets 11 et 12, ils peuvent être mis en communication avec la pompe à extraction ; le robinet 13 les fait communiquer avec le reste de l'appareil. Les gaz extraits sont recueillis dans la burette jaugée F. De là, à l'aide du robinet simple 14 et du robinet à trois voies 15, ils peuvent être envoyés soit dans la canalisation à vide, soit dans l'ampoule à analyse

chimique K. Dans le dernier but, l'ampoule K et l'extrémité du robinet 15 sont munies des joints plats rodés.

La burette est munie d'un tube manométrique G, communiquant avec les canalisations à vide à l'aide du robinet 13. Les gaz, échappés au traitement par les réactifs chimiques, sont extraits par la pompe P. Dans ce but, la pompe porte un joint plat, auquel l'ampoule K peut être fixée et lequel est isolé par le robinet 18, alors que la pompe est hors du service. Le robinet 16 remplace la soupape à mercure, le robinet 19 sert à l'évacuation de l'espace nuisible, compris entre l'ampoule et la pompe P. Les gaz extraits sont recueillis dans la burette H munie d'un tube manométrique I. L'évacuation de ces tubes se fait à travers 21. Le robinet 22 diminue l'espace à évacuer au cours de certaines opérations.

La pression résiduelle est mesurée à la jauge J, isolée par le robinet 23.

Les manipulations du mercure dans différentes parties de l'appareillage se font à l'aide des récipients L, N, Q, R, S, à travers les robinets 24, 25, 26, 27, 28. Les quatre premiers sont maniés à la main, étant reliés à l'appareil par des caoutchoucs à vide. Les bulles d'air entraînées sont alors recueillies par des purgeurs. Le maniement du mercure dans le récipient S se fait en l'évacuant à travers 29.

Cet appareillage paraît être compliqué, mais, une fois monté, il a servi à toutes les études, sans aucune modification. Voici la preuve que présente la commodité de son emploi. Les premières mesures H_2 S, séries I et II, datent de juillet 1913. Les mesures suivantes, ammoniaque, séries I et II, de février 1914. La méthode mise au point, les mesures se succèdent rapidement; N H_3, séries III et IV, mars 1914; N_2 O, séries I et II, avril 1914, H_2 S, série III, et N H_3, série V, juin 1914; N_2 O, séries III et IV, juillet 1914. Le même dispositif peut être appliqué à plusieurs autres recherches.

Dans les paragraphes suivants, seront décrits quelques détails de l'appareillage.

§ 2. — *Volumètre auxiliaire.* — Ce volumètre est constitué d'un ballon ordinaire, muni d'un bon robinet. Sa capacité est déterminée par pesée avec de l'eau à 0°; elle est trouvée égale à 55,24 cc.

La canalisation entre le volumètre et les ballons à réaction constitue un espace nuisible, dont le volume doit être déterminé avec une approximation grossière. Cet espace est jaugé à l'air, à l'aide de la loi de Mariotte. Dans ce but, on renferme un peu d'air dans la jauge J, on le laisse répandre dans la canalisation complètement vidée, et l'on fait de nouveau une lecture à la jauge. Ainsi, on a trouvé un volume égal à 25 cc.

§ 3. — *Ballons à réactions.* — Dans la plupart des cas, j'ai eu recours à deux séries de mesures parallèles. J'ai choisi des ballons à capacité voisine de 40 cc., ce qui rend les opérations de l'évacuation très faciles. D'autre part, l'emploi des ballons de cette capacité permet d'utiliser environ 50 % de l'énergie des rayonnements sous une pression voisine de 2 atm. Sous pression atmosphérique, le même % ne serait utilisé que dans un ballon de capacité supérieure à 300 cc. On voit aisément l'avantage que présente le maniement à des légères surpressions.

Le ballon est représenté sur la figure 2. Il est fait

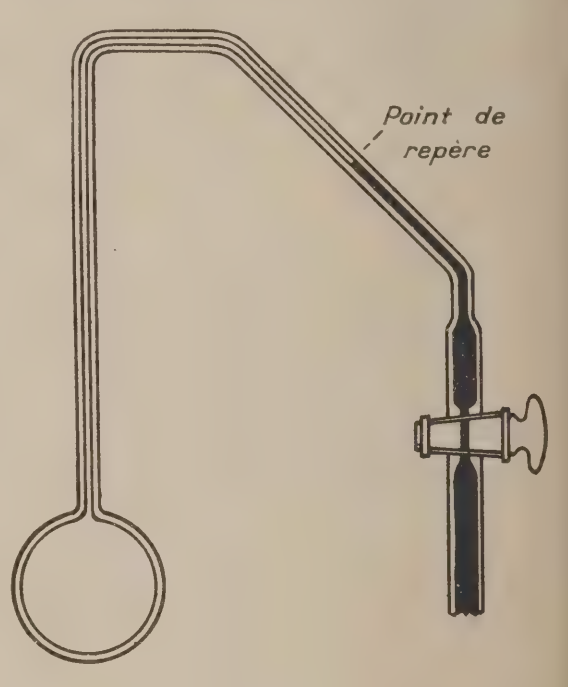


Fig. 2.

sur commande par un bon souffleur. Il est en verre épais, de 2,5 mm., environ, afin de pouvoir supporter des pressions élevées. Le robinet de communication est couvert d'une couche de mercure jusqu'au trait de repère, ainsi on évite le contact entre la graisse et l'émanation tant que cette dernière n'est pas condensée par le froid. Le robinet est choisi soigneusement, afin qu'il ne soit obstrué par la graisse ou des gouttelettes de mercure adhérentes. Un robinet à tige assez large (5 mm. environ), portant un bouchon percé d'un canal de 2 mm., bien ajusté contre les orifices rétrécis de la tige, m'a donné toute satisfaction. Le tube de communication, entre la partie sphérique et le trait de repère, constitue un espace nuisible, car la moitié de son volume échappe au refroidissement et l'effet du rayonnement de l'émanation qu'il contient ne peut être estimé exactement. C'est pourquoi j'ai choisi un tube capillaire, dont le volume est environ de 2 % du volume total du ballon. Ainsi la proportion de l'émanation qu'il contient est faible, et son effet supprimé, en majeure partie, par les parois, peut être considéré comme négligeable.

La quantité de l'émanation, contenue dans l'espace nuisible, doit donc être retranchée de la quantité totale, déterminée par le rayonnement γ. C'est pourquoi le ballon est soumis au double calibrage, l'un, du volume total, l'autre, de la partie sphérique. Pour la même raison, le passage de la partie sphérique à la partie capillaire est très accentué, et le calibrage est fait au mercure.

Les données de calibrage, relatives à différents ballons jaugés, sont réunies dans le tableau suivant :

Ballons	Volume total cc.	Espace nuisible cc.	Espace nuisible pour 100	Rayon R
A	41,00	0,72	1,76	2,126
B	43,59	0,67	1,54	2,170
C	43,36	1,07	2,47	2,160
D	14,27	0,74	5,2	1,48
E	16,77	0,76	4,5	1,56

Les deux ballons D et E n'ont servi qu'à des expériences de contrôle.

§ 3. — *Pompe à extraction et burette à mesure.*

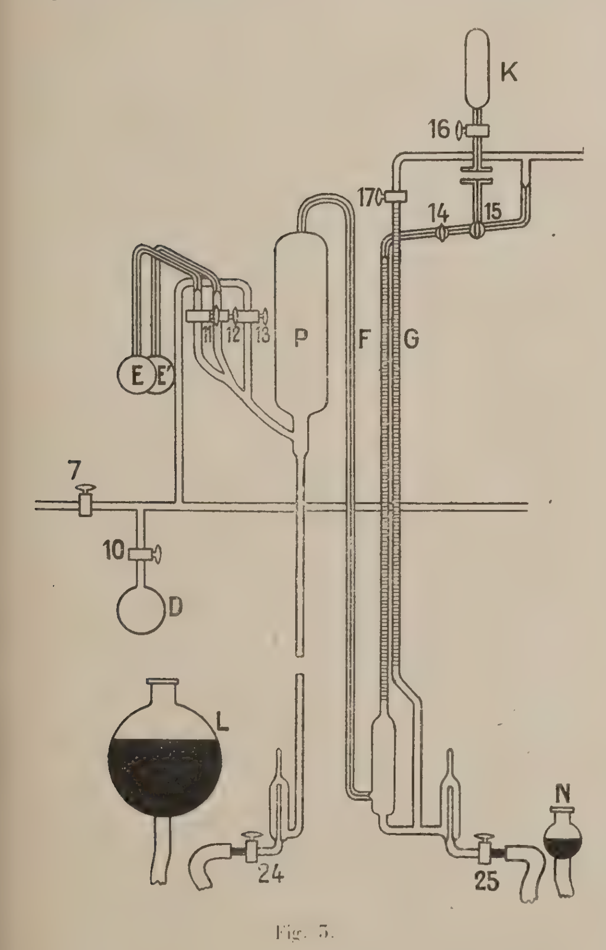


Fig. 3.

— Cet appareillage est montré séparément sur le dessin 3. La pompe à mercure employée est de modèle simple, maniée à la main. Son corps porte 400 cc. La présence des robinets 11 et 12 m'a permis de supprimer la soupape à mercure ; la possibilité de manœuvrer avec des gaz purs et secs rend l'emploi des desséchants inutile. L'échappement des gaz recueillis se fait par un capillaire portant 1 mm de diamètre.

La burette à mesure est constituée par un tube en verre portant 5,5 mm de diamètre et 50 cm de hauteur, élargi dans la partie inférieure. La tige principale est divisée en mm linéaires et non en cc. Elle est calibrée de 3 cm en 3 cm de longueur ; l'exactitude du calibrage correspond à une exactitude de lecture de 0,1 mm linéaire. Son volume total correspond à 11,349 cc.

En vue des faibles quantités de gaz extraits, on a l'avantage de faire les mesures sous pression réduite. Le tube manométrique, adopté dans ce but, porte des divisions en mm. Les divisions des deux tubes correspondant au même niveau, sont déterminées à plusieurs reprises en faisant le vide dans les deux branches et en y déplaçant le mercure.

§ 4. — *Appareillage à analyse chimique.* — L'ampoule à analyse chimique est représentée sur la figure 4. Sa longueur est de 15 cm, son diamètre varie de 10 à 15 cm. L'appareil à extraction et à mesure des gaz non absorbés par le traitement chimique est représenté sur la figure 1. Il est inutile de le reproduire sur un dessin spécial, puisqu'il est analogue, en somme, à l'appareillage de la figure 3, avec la différence que le volume de la pompe est de 250 cc, et le diamètre des deux tubes divisés est de 4 mm. Le volume de la burette est de 5,401 cc. Toutes les parties de l'appareil sont lavées avant d'être montées, par du mélange chromique, acide nitrique et eau, jamais à l'alcool ou à l'éther.

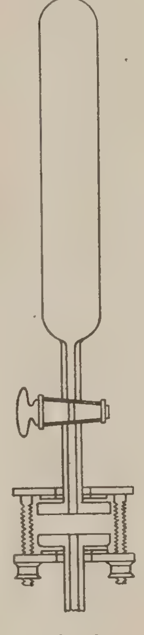


Fig. 4.

Chap. IV. — Marche de l'expérience.

§ 1. — *Évacuation de l'appareil et introduction de mercure.* — Les opérations doivent être faites avec un soin particulier, l'étude entreprise ayant le caractère d'une recherche de précision. L'appareillage entier est desséché à plusieurs reprises, par rinçages à air sec, suivis par des évacuations prolongées à des pressions de 0,01 mm, et en laissant l'air sec y séjourner pendant la nuit. La dernière fois, l'évacuation est poussée à 0,001 mm.

Le mercure destiné au remplissage est préalablement passé à l'acide nitrique et distillé. L'introduc-

tion du mercure se fait en l'amenant à l'ébullition, dans l'appareillage même, les corps des pompes et les tubes divisés y compris. En abaissant le mercure dans les pompes jusqu'à la partie inférieure du corps principal, on pouvait toujours observer, le lendemain, une distillation abondante de gouttelettes de mercure sur toute la longueur de la paroi, tournée vers la fenêtre.

§ 2. — *Préparation et purification des gaz.* — Il est nécessaire, pour cette recherche, de n'employer que des gaz très purs, de 0,01 pour 100 au moins, l'effet chimique produit ne dépassant, dans quelques expériences, que 0,3 pour 100 du volume total. Cependant, les procédés de préparation et purification des gaz ne seront décrits que très brièvement; je n'avais qu'à reproduire exactement les nombreuses recherches de l'école physicochimique genevoise.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de fer précipité, lavé à l'eau, à la solution de baryte saturée au préalable, séché par $CaCl_2$ et P_2O_5 distillé 4 fois;

2° *Ammoniaque.* — Obtenu en chauffant CaO avec NH_4Cl exempt de bases organiques, séché par KOH, par BaO et le Na métallique. Distillé 4 fois;

3° *Protoxyde d'azote.* — Obtenu par action du sulfate d'hydroxylamine sur le nitrate de sodium. Lavé à la sol. de KOH, par H_2SO_4 et séché par P_2O_5 Bleuâtre au début, le gaz condensé est devenu incolore après deux distillations. Distillé, en tout, 4 fois;

4° *Acide carbonique.* — Obtenu par action de H_2SO_4 en solution sur $NaHCO_3$. Lavé à l'eau, à H_2SO_4, sublimé 4 fois.

Les gaz purifiés sont conservés dans deux ballons de deux litres chacun (Dessin 1, B), sous pression de 2 atm. environ.

§ 3. — *Prise et mesure de l'émanation.* — Cette opération est courante au laboratoire de Mme Curie. Elle est maintes fois décrite dans des périodiques. Il suffit d'indiquer, par exemple, l'article de M. Lind sur la formation d'ozone, en ce qui concerne les détails de cette opération. Je me contente donc de reproduire le dessin d'appareillage fig. 5 et indiquer quelques modifications en détails.

Fig. 5.

L'emploi de l'émanation mélangée au gaz rend sa purification par évacuation à froid inutile; j'ai préféré n'avoir recours qu'à la purification chimique et l'introduire avec un peu de gaz neutre, azote ou hydrogène, afin d'assurer une distribution uniforme entre les deux ballons.

On commence par détacher les ballons soudés à l'appareil de mesure. On remplit au préalable la pompe P (Dess. 1) et les tubes à mesures avec du mercure, afin d'empêcher l'entrée de l'air humide dans l'appareil. On soude les ballons à l'appareil de prise de l'émanation, on abaisse le mercure dans le tube U et on met l'appareil en relation avec une trompe à mercure par intermédiaire du rob. 2. On chauffe les réactifs chimiques, contenus en C, jusqu'à la fin du dégagement gazeux. Le vide amené à 0,001 mm, on remonte le mercure et l'on procède au transvasage et à la purification de l'émanation. Cette opération terminée, on introduit, dans le tube C, le gaz inerte à travers un robinet non montré sur le dessin et on abaisse le mercure dans le tube U', en ouvrant ainsi la communication avec les ballons.

C'est le seul moment où l'émanation se trouve en contact avec la graisse.

On refoule le reste de l'émanation à travers les réactifs chimiques et le tube U', dont la branche gauche est capillaire, la branche droite constituée d'un tube ordinaire. On ferme les robinets, tant que le mercure arrive aux traits de repère. On sépare les ballons l'un de l'autre et l'on procède à la mesure par le rayonnement γ.

Cette mesure, également courante au laboratoire de Mme Curie, se fait à l'aide d'un grand condensateur

à plateaux, et d'un quartz piezo-électrique. Comme étalon de comparaison, je me suis servi d'un tube contenant une quantité de sel correspondant à 36,0 mg. $RaBr_2 2H_2O$, soit à 19,32 mg. de Ra métallique.

Durant la mesure de son rayonnement, l'étalon était placé sur une plaque en verre soutenue par des bouchons. Ainsi, le centre du ballon et le tube à Ra étaient situés à la même hauteur, et leurs rayonnements traversaient environ la même masse de matière. Comme résultat, j'ai pris la moyenne de plusieurs lectures, dont l'écart extrême était de 0,2 sec., soit de 3 pour 100.

§ 4. — *Mesure et introduction du gaz à étudier.* — On soude les appareils à leurs places et on évacue l'espace intermédiaire, en abaissant, en même temps, le mercure dans la pompe P, ceci pour éviter une projection à travers 13. Cette manœuvre est assez délicate, cependant, j'ai pu toujours éviter la projection du mercure aussi bien que l'entrée d'air par suite d'un abaissement trop rapide.

Alors que le vide complet est atteint, on ferme 13 et on lit la pression atmosphérique au manomètre M. On remplit, à la pression voulue, le volumètre D, entouré de glace fondante[1]. La lecture faite, on fait de nouveau le vide complet dans tout l'appareil, sauf le volumètre même. Alors, on plonge dans un vase Dewar contenant de l'air liquide le ballon E. On attend quelques minutes, on ouvre le ballon et on abaisse le mercure, dans la branche latérale de la pompe de façon à assurer la communication avec le reste de l'appareil. A ce moment, tous les robinets de la partie de l'appareillage, destinée à la mesure proprement dite, sont fermés, sauf 11. On ouvre, alors, le robinet du volumètre et puis, lentement, le robinet 13.

Le gaz se condense dans le ballon à réaction au fur et à mesure qu'il traverse le robinet 13. On rince, de temps en temps, l'espace nuisible, en recueillant toujours le gaz en E.

La condensation complète ne se produit pas encore, étant empêchée par des traces de gaz étrangers, introduits avec l'émanation; pourtant, on peut amener la pression à 2-4 mm., estimés d'après les niveaux du mercure dans la pompe et dans le tube latéral. On procède alors à l'extraction des gaz permanents.

Dans ce but, on remonte le mercure aussi haut que possible, on ferme le robinet du ballon et on enlève le vase Dewar. Tant que la totalité de la matière condensée passe à l'état de vapeur, on la recondense de nouveau, en refroidissant d'abord le fond du ballon, et, seulement après, le ballon tout entier. *En négligeant cette précaution, on risque de perdre l'émanation en proportion notable au cours des opérations suivantes.* Une minute après, on ouvre le ballon et on extrait les gaz permanents en 4 à 6 coups de pompe P. On ouvre 13. La condensation terminée, on mesure à la jauge la pression résiduelle, on amène le mercure au niveau du repère, on ferme le robinet et on note le temps de la fin de l'opération, diminuée d'un quart d'heure. On enlève le Dewar et on réchauffe le ballon rapidement. On procède, par une voie absolument pareille, au remplissage de l'autre ballon.

§ 5. — *Mesure de l'effet chimique.* — Dans toutes les expériences, l'intervalle entre deux mesures n'était pas inférieur à 15 heures. La mesure était faite de façon suivante. On refroidit le ballon, en prenant des précautions sus-indiquées, on ouvre le robinet, on abaisse le mercure dans la burette jaugée, et on recueille la totalité du gaz en 5 à 6 coups de pompe. On ramène le mercure dans le ballon jusqu'au trait de repère, on ferme le robinet, on note le temps et on réchauffe le ballon. La quantité des gaz extraits est déterminée à plusieurs reprises, en faisant monter le mercure le long des tubes à mesure, et en notant chaque fois la température. L'écart maximum entre les volumes, réduits à 760 mm. et 0^0, est, pour la plupart, inférieur à 0,5 pour 100; rarement, il atteint 1 pour 100.

En ce qui concerne les erreurs systématiques, entachant le procédé employé, leur nombre est réduit à deux. Ou bien, une certaine quantité de gaz liquéfiable échappe à la condensation, ou bien, une certaine quantité de gaz permanent est emprisonnée dans le gaz condensé.

Il faut remarquer, que la tension de tous les gaz étudiés est pratiquement nulle à la température de l'air liquide, ainsi, dans toutes les mesures, j'ai réussi à faire un vide complet au-dessus du gaz condensé. En ce qui concerne la seconde cause d'erreur, j'ai procédé, maintes fois, à la reprise de refroidissement et l'extraction du gaz, aussitôt la mesure terminée. La quantité de gaz extrait cette fois était très faible, ne dépassant pas 1 pour 100 de la quantité totale de gaz extrait.

Dans le cas où les mesures suivantes devaient être effectuées, sous pression supérieure, on mesurait d'avance, dans le volumètre, la quantité nécessaire de gaz à étudier. La mesure terminée, cette quantité peut être condensée dans le ballon à réaction rapidement et d'une façon complète.

En ce qui concerne les procédés d'analyse chimique des gaz extraits, ceux-ci seront décrits au cours de chaque étude particulière.

En terminant ce chapitre, il me semble utile de reproduire, à titre d'exemple, l'ensemble de données numériques, nécessaires au calcul des résultats obtenus.

1. Au cas, ou la pression du gaz dans le récipient B n'est pas suffisante, on en condense, au préalable, dans des ampoules A, ou A'.

Hydrogène sulfuré : Série III, mesure 1.

Ballon A. Volume total : 41,00 cc., espace nuisible 0,72 cc. 1,76 pour 100.

1. Quantité d'émanation présente :

a) Activité spontanée de l'appareil :

$$P = 50 \text{ gr.}, t = 34 \text{ sec.}, i = \frac{P}{t} = 0{,}0021 \frac{\text{Kgr}}{\text{sec.}}.$$

b) Courant d'étalonnage :

$P = 2$ Kgr., $t = 15{,}8$ sec., 15,6 sec., 15,6 sec., 15,6 sec., moyenne 15,68 sec., $i = 0{,}1276 \frac{\text{Kgr.}}{\text{sec.}}$, corrigé $= 0{,}1255 \frac{\text{Kgr.}}{\text{sec.}}$.

c) Courant dû à l'émanation :

$P = 4$ Kgr., $t = 7{,}8, 7{,}8, 7{,}8$ sec., moyenne 7,80 sec., $i = 0{,}513 \frac{\text{Kgr.}}{\text{sec.}}$, corr. $= 0{,}511$.

Courant dû à l'émanation, en curies :

$$\frac{0{,}511}{0{,}125{,}5,} \times 0{,}1932 = 0{,}0786.$$

L'expérience étant commencée, 41 h. 50 m. après, il en reste $0{,}0786 \times 0{,}7306 = 0{,}0574$.

Quantité contenue dans l'espace nuisible $= 0{,}0574 \times 0{,}0176 = 0{,}0010$.

Quantité initiale Qo, toute correction faite

$$= 0{,}0574 - 0{,}0010 = 0{,}0564.$$

2. Quantité de gaz introduit :

Pression atmosphérique.		Surpression du gaz.	
Branche gauche	910,0mm	Branche droite	658,0mm
— droite	152,0	— gauche	291,5
	758,0mm		566,5mm

Pression du gaz dans le volumètre :

$$758{,}0 + 566{,}5 = 1124{,}5.$$

Pression résiduelle $= 0{,}32$ mm. Correction

$$= \frac{55 + 25}{55} = 0{,}5 \text{ mm}.$$

Pression du gaz corrigée $= 1124$ mm.

Volume total condensé dans le ballon à réaction et réduit à 760 mm.

$$55{,}24 \frac{1124}{760} = 81{,}70 \text{ cc}.$$

3. Quantité de gaz H_2 extrait, la mesure terminée.

a) Volume 11,35 pression 380,0 $pV = 4313$,

b) Volume 10,00 pression 429,9 $pV = 4299$.

Moyenne, $pV = 4306$ à 18,9°.

Volume v', à 0° et 760 mm $= 5{,}300$ cc.

Volume du gaz resté $= 81{,}70 - 5{,}30 = 76{,}40$ cc.

$$\text{Pression initiale } p_1, \text{ à } 0° = \frac{81{,}70}{41{,}00} = 1{,}993 \text{ atm}.$$

$$\text{Pression finale, } p_2, \text{ à } 0° = \frac{76{,}40}{41{,}00} = 1{,}863 \text{ atm}.$$

$$\text{Moyenne, } p, \text{ à } 0° = 1{,}928 \text{ atm}.$$

4. Durée de la mesure en heures $= 24{,}35$ heures.

La proportion de l'émanation détruite $e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}$ est égale, entre $t_1 = 0$ et $t_2 = 24, 35$, à 0,1663 (tables des const. Rad.).

La constante de la réaction KQo/λ, calculée d'après l'équation $\frac{dv'}{dt} = KQ_0 e^{-\lambda t}$ est égale à

$$\frac{v'}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}} = \frac{5{,}300}{0{,}1663} = 31{,}88.$$

A suivre. [Manuscrit reçu le 1er Juillet 1919].

Sur l'énergie libre et l'hypothèse de Nernst

(*Suite*)

Par A. BOUTARIC

[Faculté des Sciences de Montpellier, Laboratoire de Physique].

Chap. III. — Etude théorique de quelques exemples envisagés par Nernst pour le calcul de l'énergie libre.

12. — Dans l'hypothèse qu'il a énoncée sous le nom de nouveau principe de thermodynamique, Nernst admet que, pour les systèmes condensés, c'est-à-dire, précise-t-il, pour les systèmes ne mettant en jeu que des phases solides ou liquides, les dérivées $\frac{dA}{dT}$ et $\frac{dU}{dT}$ de l'énergie libre et de l'énergie totale s'annulent au zéro absolu.

Il est singulier que la plupart des exemples choisis par Nernst fassent en réalité intervenir des phases gazeuses et ne semblent que très imparfaitement répondre à la condition qu'il s'était imposée.

Nous nous proposons, dans ce chapitre, de mettre en évidence la forme remarquable que prend, pour ces exemples, la variation d'énergie libre et de montrer que l'hypothèse de Nernst se traduit

par une condition relative aux pressions de vapeur.

13. — Expression de l'énergie libre pour les exemples étudiés par Nernst[1].

a) *Transformation du soufre orthorhombique en soufre clinorhombique.* — Comme état initial, Nernst prend, sans d'ailleurs le préciser nettement, une molécule de soufre orthorhombique occupant un volume v sous la pression maxima p relative à la température T; comme état final, une masse égale de soufre clinorhombique, occupant un volume φ sous la pression maxima π de cette variété à la même température T. En désignant par V et Φ les volumes moléculaires respectifs de la vapeur sous les pressions p et π on a[2] :

$$A = p(V - v) + RT \log_e \frac{\Phi}{V} - \pi(\Phi - \varphi).$$

Bien que la transformation porte sur le passage d'un état solide à un nouvel état solide, l'état gazeux intervient : 1° dans la définition du système initial et du système final; 2° dans l'expression de la variation d'énergie libre, expression qui renferme les volumes moléculaires de la vapeur de soufre sous les pressions maxima relatives aux deux variétés.

On aurait eu une transformation absolument indépendante de l'état gazeux si l'on avait pris : comme système initial, une molécule de soufre orthorhombique (de volume V_1), en présence d'une trace de soufre liquide, et sous la pression P_1 qui régit l'équilibre entre la phase orthorhombique et la phase liquide à la température T; et, comme système final, une masse égale de soufre clinorhombique (de volume V_2), en présence d'une trace de soufre liquide, et sous la pression d'équilibre P_2 entre la phase clinorhombique et la phase liquide à la même température T. En désignant par U_1 et U_2 les volumes du soufre liquide à la température T et sous les pressions P_1 et P_2, on obtiendrait pour la variation d'énergie libre :

$$A = P_1(U_1 - V_1) + \int_{U_1}^{U_2} pdv + P_2(V_2 - U_2)$$

$\int_{U_1}^{U_2} pdv$ exprimant le travail mis en jeu dans la détente isothermique et réversible du soufre liquide de la pression P_1 à la pression P_2[3].

Cette dernière série de transformations ne ferait vraiment intervenir que des systèmes condensés, mais rien n'indique que la variation d'énergie libre fut la même que dans la série de transformations envisagées par Nernst.

b) *Fusion.* — Une remarque analogue peut être formulée à propos de la fusion. Ce que Nernst désigne sous le nom de variation d'énergie libre mise en jeu dans la solidification d'une molécule liquide à la température T, correspond au passage d'une molécule du liquide surfondu sous la pression de vapeur p relative à la température T, à l'état solide sous la pression de sublimation π relative à la même température. En désignant par V et Φ les volumes moléculaires respectifs de la vapeur sous les pressions p et π, par v et φ les volumes du liquide et du solide, on a encore :

$$A = p(V - v) + RT \log_e \frac{\Phi}{V} - \pi(\Phi - \varphi).$$

Pour réaliser une transformation qui ne mît en jeu que des phases solides ou liquides, il eût fallu considérer le passage de l'état liquide à l'état solide, sous la pression d'équilibre P entre les deux phases; en désignant par V_2 et V_1 les volumes respectifs d'une molécule-gramme du corps à l'état solide et à l'état liquide on aurait :

$$A = P(V_2 - V_1).$$

c) *Hydratation des sels.* — Le phénomène de l'hydratation des sels tel que l'envisage Nernst fait également intervenir l'eau à l'état de vapeur.

Considérons, par exemple, la réaction :

$$SO^4Cu + H^2O \text{ liq} = SO^4Cu.H^2O \text{ sol}.$$

Nous prendrons comme système initial : 1° une molécule d'eau liquide occupant le volume v sous la pression maxima p que possède l'eau à la température T; 2° une molécule de sulfate de cuivre anhydre SO^4Cu, en présence d'une trace d'hydrate $SO^4Cu.H^2O$ sous la pression maxima que possède l'hydrate $SO^4Cu.H^2O$ à la température T.

Le système final sera constitué par une molécule de sulfate de cuivre hydraté sous la pression maxima π qu'il possède à la température T.

Les opérations permettant de réaliser le passage par voie réversible et isothermique de l'état initial à l'état final sont :

1° Vaporisation de l'eau sous la pression p. Si V désigne le volume de la vapeur, le travail recueilli est :

$$p(V - v)$$

2° Détente isothermique de cette vapeur de la pres-

1. Nous nous en tiendrons, dans cette étude, aux exemples cités dans le *Journal de Chimie physique*, 1910, t. VIII, p. 208-267.

2. Il est à peine utile d'indiquer que la suite des opérations envisagées par Nernst comprend : 1° la volatilisation d'une molécule de soufre orthorhombique sous la pression d'équilibre p; 2° la détente isothermique et réversible de la vapeur, de p à π; 3° la condensation de cette vapeur à l'état de soufre clinorhombique sous la pression π.

3. La suite des opérations envisagées comprend : 1° la fusion du soufre orthorhombique sous la pression P_1; 2° la détente isothermique du soufre liquide de la pression P_1 à la pression P_2; 3° la solidification du soufre à l'état de soufre clinorhombique sous la pression P_2.

sion p à la pression π. Le volume de la vapeur passe de V à Φ et le travail libéré est :

$$RT \log_e \frac{\Phi}{V}$$

3° Combinaison de la vapeur d'eau avec le sulfate anhydre sous la pression π. Si φ représente le volume de l'eau dans la combinaison $SO^4Cu.H^2O$, il faut, pendant cette condensation, effectuer un travail $\pi(\Phi - \varphi)$. Le travail fourni par le système est

$$-\pi(\Phi - \varphi)$$

D'où l'expression de la diminution totale d'énergie libre dans la transformation envisagée[1] :

$$A = p(V - v) + RT \log_e \frac{\Phi}{V} - \pi(\Phi - \varphi.$$

Si l'on néglige les volumes moléculaires des phases solides ou liquides vis à vis des volumes moléculaires des phases gazeuses, on voit que dans tous les cas envisagés par Nernst la variation d'énergie libre est de la forme[2] :

$$(1) \qquad A = pV + RT \log_e \frac{\Phi}{V} - \pi\Phi.$$

14. — L'expression (1) est remarquable en ce que, à condition d'assimiler les vapeurs à des gaz parfaits, la dérivée partielle de A par rapport à T à volume constant $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ est égale à la dérivée totale $\frac{dA}{dT}$.

On a en effet :

$$\frac{dA}{dT} = p\frac{dV}{dT} + V\frac{dp}{dT} + R \log_e \frac{\Phi}{V} + \frac{RT}{\Phi}\frac{d\Phi}{dT} - \frac{RT}{V}\frac{dV}{dT}$$
$$- \pi\frac{d\Phi}{dT} - \Phi\frac{d\pi}{dT}.$$

Les lois des gaz parfaits donnent :

$$\frac{RT}{\Phi} = \pi \qquad \frac{RT}{V} = p$$

en sorte que l'expression de $\frac{dA}{dT}$ se simplifie et devient :

$$\frac{dA}{dT} = V\frac{dp}{dT} + R \log_e \frac{\Phi}{V} - \Phi\frac{d\pi}{dT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

La dérivée totale $\frac{dA}{dT}$ étant identique à la dérivée partielle $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_v$, il en résulte que A ne doit pas dépendre de v. On a, en effet :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = p + \frac{RT}{\Phi} - \frac{RT}{V} - \pi$$

expression qui est nulle si l'on assimile la vapeur à un gaz parfait.

On pourra donc (§ **10**) appliquer l'équation thermodynamique de Gibbs-Helmholz sous la forme

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

et simplifier l'expression (1) de A en tenant compte de la relation $pV = \pi\Phi$, de manière à l'écrire

$$A = RT \log_e \frac{\Phi}{V}$$

qui conduit à la même valeur de la dérivée totale.

Ou encore, en introduisant les pressions d'équilibre p et π qui correspondent aux phases dont les volumes sont V et Φ,

$$(1\ bis) \qquad A = RT \log_e \frac{p}{\pi}$$

expression qui, portée dans l'équation thermodynamique, fournit :

$$(2) \qquad U = \frac{RT^2}{\pi}\frac{d\pi}{dT} - \frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT}$$

Les expressions (1 *bis*) et (2) de l'énergie libre et de l'énergie totale s'appliqueront à toutes les transformations pour lesquelles les phases condensées initiale et finale sont en équilibre avec une même vapeur sous des pressions différentes.

15. Resterait à s'assurer que les hypothèses faites par Nernst relativement aux systèmes condensés sont légitimes dans les cas précédents. Cette vérification ne nous paraît pas pouvoir être rigoureuse, en l'état actuel de la Science, parce que nous ne connaissons pas, au voisinage du zéro absolu, la forme exacte des courbes qui représentent les pressions de vapeurs en fonction de la température. Cette simple constatation montre, une fois de plus, que les exemples étudiés par Nernst font intervenir des phases gazeuses.

a) Les hypothèses de Nernst se traduisent par des conditions imposées aux fonctions qui expriment les pressions de vapeur des deux phases condensées initiale et finale. Représentons ces pressions de vapeur par

$$(3) \quad \log_e p = -\frac{a}{T} + b \log_e T + c + dT + eT^2 + \dots$$

$$(3^{bis}) \quad \log_e \pi = -\frac{a'}{T} + b' \log_e T + c' + d'T + e'T_2 + \dots$$

La condition $\frac{dA}{dT} = 0$ exige que l'on ait :

$$(4) \qquad b = b' \qquad c = c'.$$

1. M. Urbain a indiqué (*Revue Scientifique*, 19 novembre 1910, p. 642) le principe d'une machine thermodynamique utilisant l'énergie libre de la transformation précédente.

2. Pour toutes les transformations envisagées le produit de la pression initiale par le volume initial étant pv et le produit de la pression finale par le volume final étant $\pi\varphi$, on a (1) :

$$F = A + pv - \pi\varphi$$

soit, *rigoureusement* :

$$F = pV + RT \log \frac{\Phi}{V} - \pi\Phi.$$

Ces constantes dépendent uniquement de la nature chimique de la vapeur émise. Inversement les conditions (4) entraînent $\frac{dA}{dT} = 0$.

Quant aux constantes a et a' elles sont reliées aux quantités de chaleur nécessaires pour obtenir, au zéro absolu, une molécule de vapeur à partir des phases condensées. On a, en effet, au zéro absolu :

$$L_0 = Ra \qquad L'_0 = Ra'$$

R désignant la constante des gaz parfaits rapportée à la molécule gramme L_0 et L'_0 les chaleurs latentes de vaporisation au zéro absolu.

b) M. Ariès[1] a envisagé, en une série de Notes, différents aspects de l'hypothèse de Nernst. Pour lui, les coefficients a et a' des formules (3) et (3 *bis*) sont nuls et les chaleurs de vaporisation sont nulles au zéro absolu[2].

Considérons en effet, dit-il, la formule de Clapeyron relative à la chaleur de vaporisation

$$L = TV\frac{dp}{dT}.$$

A mesure que la température s'abaisse, le volume moléculaire de la vapeur s'accroît sans cesse et finit par devenir assez grand pour qu'on puisse lui appliquer l'équation des gaz parfaits :

$$pV = RT \qquad \text{ou} \qquad \frac{p}{T} = \frac{R}{V}$$

qui donne,

$$\lim\left(\frac{p}{T}\right)_{T=0} = 0.$$

La courbe des pressions de vapeur est donc tangente, à l'origine, à l'axe des températures. On a alors, écrit M. Ariès, et c'est le point fondamental de sa démonstration :

$$\lim\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=0} = \lim\left(\frac{p}{T}\right)_{T=0} = \lim\frac{R}{V}$$

d'où, au zéro absolu,

$$L_0 = \lim TV\frac{R}{V} = \lim RT = 0.$$

En réalité, M Ariès *suppose* implicitement qu'au zéro absolu on a :

$$(5) \qquad \lim\frac{dp}{dT} = \lim\frac{p}{T}$$

c'est-à-dire que la fonction p est une fonction *analytique* de la variable T au voisinage du zéro absolu.

Il est aisé de s'assurer que les fonctions p définies par l'équation (3) et (3 *bis*) ne sont pas analytiques au zéro absolu[1] et ne satisfont pas à la condition (5).

1. Ariès, *C. R. Acad. Sc.* (Paris), 1916, t. CLXIII. pp. 737, 963; 1917, t. CLXIV, pp. 134, 261, 343, 477, 593, 775, 986 et t. CLXV, p. 51.

2. Ariès, *Ibid*, t. CLXIV, p. 343

Chap. IV. — Isothermes de réactions.

16. Envisageons, pour plus de clarté, un cas concret, par exemple, celui relatif à la formation de la vapeur d'eau à partir des éléments, suivant la réaction :

$$2H^2 + O^2 \rightarrow 2H^2O.$$

Sous une pression et une température déterminées, les espèces réagissantes ont, à l'état d'équilibre, des concentrations que nous désignerons par c_1 (pour H^2), c_2 (pour O^2) et c' (pour H^2O). Proposons-nous d'évaluer la diminution d'énergie libre A qui se produit quand l'hydrogène et l'oxygène passent, par voie réversible et isotherme, des concentrations C_1 et C_2 à l'état de vapeur d'eau de concentration C'.

Nous rappellerons simplement que le travail effectué par le passage isothermique et réversible d'une molécule-gramme gazeuse, d'un espace où elle occupe le volume V_1, dans un autre où elle occupe le volume V_2 est

$$RT\log_e\frac{V_2}{V_1}.$$ [2]

1. On a, en effet, pour la fonction p définie par (3) :

$$\frac{\frac{dp}{dT}}{\frac{p}{T}} = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{b}{T} + \frac{a}{T^2}\right)$$

et le quotient n'a pas pour limite l'unité quand T tend vers zéro.

2. C'est ce qu'on peut voir aisément par la considération de la machine thermodynamique représentée sur la fig. 2, constituée par trois récipients A, B, C, qui sont munis de pistons a, b, c, et dont la communication peut être établie ou interceptée au moyen des robinets r_1 et r_2. Les récipients A et B contiennent primitivement le gaz sous la pression p_1 ; le récipient C sous la pression p_2.

1° Faisons passer une molécule-gramme de gaz de A en B, le robinet r_1 étant ouvert, le robinet r_2 fermé. Nous devons effectuer contre le piston a un travail p_1V_1 qui est rendu par le piston b.

2° Les robinets r_1 et r_2 étant fermés, laissons détendre le gaz dans B de la pression p_1 à la pression p_2. Les volumes moléculaires passent de V_1 à V_2. On peut recueillir sur le piston b un travail

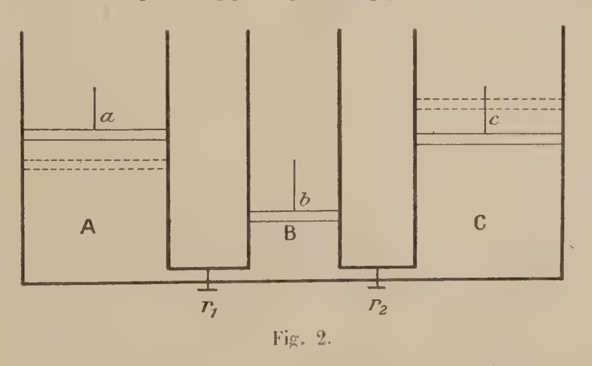


Fig. 2.

$$\int_{V_1}^{V_2} p\,dv = RT\log_e\frac{V_2}{V_1}.$$

Le robinet r_1 étant fermé et le robinet r_2 ouvert, faisons

Imaginons trois récipients pratiquement infinis A,B,C [1], contenant respectivement de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau, sous des concentrations C_1, C_2, C' (les volumes moléculaires correspondants sont V_1, V_2, V'). La température est partout T. Considérons en outre un autre récipient R (fig. 3) contenant simultanément de l'hydrogène, de l'oxygène et de la vapeur d'eau sous les concentrations c_1, c_2, c' qui correspondent à l'équilibre pour la température T (les volumes moléculaires sont v_1, v_2, v'). Ce récipient R communique avec le récipient A contenant l'hydrogène, par le tube t_1 muni d'un robinet r_1 et d'une membrane m_1 perméable à l'hydrogène et imperméable à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Il communique avec le récipient B contenant l'oxygène par le tube t_2 et la membrane m_2 perméable seulement à l'oxygène. Il communique avec le récipient C contenant la vapeur d'eau au moyen du tube t_3 et de la membrane m_3 perméable seulement à la vapeur d'eau.

Fig. 3.

Le récipient R porte également trois cylindres M,N,Q, munis de pistons α, β, γ : le piston α, perméable seulement à l'hydrogène, sépare le récipient R d'une atmosphère d'hydrogène de concentration c_1; le piston β, perméable à l'oxygène sépare R d'une atmosphère d'oxygène de concentration c_2; le piston γ, perméable à la vapeur d'eau, sépare R d'une atmosphère de vapeur d'eau de concentration c'.

Faisons passer deux molécules-grammes d'hydrogène, $2H^2$, de l'espace A, où leur concentration est C_1 (volume moléculaire V_1) dans le récipient R où la concentration de l'hydrogène est c_1 (volume moléculaire v_1), par l'intermédiaire de la paroi semi-perméable m_1; le piston α se déplace de α en α'. Dans le cas où toutes les transformations sont réalisées d'une manière réversible, le travail effectué par le gaz est

$$2RT \log_e \frac{v_1}{V_1}.$$

Le passage d'une molécule d'oxygène de l'espace B dans le récipient R fournira de même un travail

$$RT \log_e \frac{v_2}{V_2}.$$

Le travail nécessaire pour éliminer du récipient R la vapeur d'eau formée est $2RT \log_e \frac{v'}{V'}$.

La somme des travaux obtenus est donc :

$$2RT \log_e \frac{v_1}{V_1} + RT \log \frac{v_2}{V_2} - 2RT \log_e \frac{v'}{V'}.$$

C'est cette expression que quelques auteurs[1] adoptent pour représenter la variation d'énergie libre dont s'accompagne la réaction (1). On voit en réalité que le mélange gazeux du récipient R qui sert d'intermédiaire *n'a pas repris son volume initial.*

Ramenons les pistons des cylindres M, N, Q de leurs positions α', β', γ' aux positions initiales α, β, γ. Pour ramener le piston du cylindre M de α' en α il faut effectuer contre l'hydrogène contenu dans R un travail $2p_1v_1$. Pour ramener le piston du cylindre N de β' en β il faut effectuer contre l'oxygène un travail p_2v_2. Quand le piston du cylindre Q revient de γ' en γ, la vapeur d'eau contenue dans R effectue un

passer une molécule-gramme de B en C. Nous devons effectuer contre le piston b le travail $p_2 V_2$ qui est rendu par le piston c.

Le travail total que fournit la machine thermodynamique est :

$$= R T \log_e \frac{V_2}{V_1}.$$

Remarque. — Si le piston c était supprimé et le récipient C hermétiquement clos du côté c, le travail effectué contre le piston b ne serait pas récupéré. Le travail total fourni par la machine serait alors :

$$\mathfrak{T} = RT \log_e \frac{V_2}{V_1} - p_2 V_2.$$

Dans ces conditions le gaz aurait, à la fin de l'opération, une pression légèrement supérieure à p_2 dans le récipient C et libérerait un travail $p_2 V_2$ en revenant à la pression p_2.

1. Non représentés sur la fig. 3

1. En particulier NERNST, *Traité de chimie générale*, traduction Corvisy, t. II, p. 238.

travail $2p'v'$. Le travail total effectué par le système quand les pistons reviennent des positions α', β', γ', aux positions α, β, γ est donc

$$2p'v' - 2p_1v_1 - p_2v_2$$

Le travail total que permet d'obtenir la transformation, par voie réversible et isotherme, de deux molécules d'hydrogène ($2V_1$) et d'une molécule d'oxygène (V_2) en deux molécules de vapeur d'eau ($2V'$) est donc :

$$A = 2RT\log_e\frac{v_1}{V_1} + RT\log_e\frac{v_2}{V_2} - 2RT\log_e\frac{v'}{V'} + 2p'v' - 2p_1v_1 - p_2v_2$$

soit,

$$(1)\quad A = RT\log_e\frac{v_1^2v_2}{v'^2}\frac{V'^2}{V_1^2V_2} + 2p'v' - 2p_1v_1 - p_2v_2.$$ [1]

Calculons, à partir de cette valeur de A, la diminution U d'énergie interne qu'entraîne la réaction envisagée. On a :

$$(2)\quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = R\log_e\frac{v_1^2v_2}{v'^2}\frac{V'^2}{V_1^2V_2} - 2v_1\frac{dp_1}{dT} - v_2\frac{dp_2}{dT} + 2v'\frac{dp'}{dT}.$$

En portant les valeurs de A et de $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ dans l'équation thermodynamique

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

et tenant compte des relations

$$p_1v_1 = p_2v_2 = p'v' = RT$$

on obtient

$$(3)\quad -U = 2p_1v_1 + p_2v_2 - 2p'v' - 2\frac{RT^2}{p_1}\frac{dp_1}{dT} - \frac{RT^2}{p_2}\frac{dp_2}{dT} + 2\frac{RT^2}{p'}\frac{dp'}{dT}$$

ou,

$$(3\ bis)\quad -U = 2p_1v_1 + p_2v_2 - 2p'v' - RT^2\frac{d}{dt}\left(\log_e\frac{p_1^2p_2}{p'^2}\right).$$

Pour introduire dans l'expression de U les concentrations c, nous utiliserons les relations :

$$c = \frac{1}{v} \qquad p = RTc$$

$$\frac{dp}{dT} = RT\frac{dc}{dT} + Rc$$

qui, portées dans (3), donnent

$$(4)\quad -U = -\frac{2RT^2}{c_1}\frac{dc_1}{dT} - \frac{RT^2}{c_2}\frac{dc_2}{dT} + \frac{2RT^2}{c'}\frac{dc'}{dT} = -RT^2\frac{d}{dT}\left(\log_e\frac{c_1^2c_2}{c'^2}\right)$$

c'est-à-dire,

$$(5)\quad U = -RT^2\frac{d}{dT}\log_e K$$

en désignant par K la constante d'équilibre,

$$K = \frac{c'^2}{c_1^2\,c_2}.$$

Remarques. — 1. — Dans l'expression de l'énergie libre,

$$A = RT\log_e\frac{v_1^2v_2}{v'^2} - RT\log_e\frac{V_1^2V_2}{V'^2} + 2p'v' - 2p_1v_1 - p_2v_2,$$

V_1, V_2, V' sont des données qu'on peut traiter comme des constantes; v_1, v_2, v', volumes moléculaires des corps réagissants dans le système en équilibre, sont des fonctions de la température. Il est facile de vérifier qu'on a :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = 0$$

c'est-à-dire,

$$\frac{dA}{dT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v.$$ [1]

On peut donc, en exprimant le terme $K = \frac{v_1^2v_2}{v'^2}$ en fonction de T, et tenant compte des relations

$$p_1v_1 = p_2v_2 = p'v' = RT$$

considérer A comme une fonction de T ayant pour expression :

$$(1\ bis)\quad A = RT\log_e K - RT\log_e\frac{V_1^2V_2}{V'^2} - RT$$

1. On obtiendrait la même expression du travail en supprimant dans le récipient R les cylindres M, N, Q, et en ne laissant subsister que les membranes m_1, m_2, m_3 disposées à l'origine des tuyaux t_1, t_2, t_3. Dans ces conditions, le travail libéré par l'introduction dans R de 2 molécules d'hydrogène est :

$$2\ RT\log_e\frac{v_1}{V_1} - 2\ p_1\ v_1;$$

le travail libéré lors de l'introduction d'une molécule d'oxygène est de même,

$$RT\log_e\frac{v_2}{V_2} - p_2\ v_2;$$

pour enlever deux molécules de vapeur d'eau il faut, au contraire, effectuer contre le système un travail

$$2\ RT\log_e\frac{v'}{V'} - 2\ p'\ v'.$$

Le travail total mis en liberté dans la transformation, ou diminution d'énergie libre, est donc :

$$A = \left(2\ RT\log_e\frac{v_1}{V_1} - 2\ p_1\ v_1\right) + \left(RT\log_e\frac{v_2}{V_2} - p_2v_2\right) + \left(2\ RT\log_e\frac{v}{V'} - 2\ p'\ v'\right).$$

On retrouve l'expression (1).

1. La dérivée totale est, en effet,

$$\frac{dA}{dT} = R\log_e\frac{v_1^2\ v_2}{v'^2} - R\log_e\frac{V_1^2\ V_2}{V'^2} + 2v'\frac{dp'}{dT} - 2v_1\frac{dp_1}{dT} - v_2\frac{dp_2}{dT}$$
$$+ RT\left(\frac{2}{v_1}\frac{dv_1}{dT} + \frac{1}{v_2}\frac{dv_2}{dT} - \frac{2}{v'}\frac{dv'}{dT}\right) + \left(2p\frac{dv'}{dT} - 2\ p_1\frac{dv_1}{dT} - p_2\frac{dv_2}{dT}\right)$$

Les deux termes entre parenthèses se détruisent mutuellement et il reste

$$\frac{dA}{dT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

et calculer U au moyen de l'équation thermodynamique mise sous la forme

$$A - U = T\frac{dA}{dT}.$$

(V. § **10**). On obtient ainsi

$$U = -RT^2 \frac{d}{dT} \log_e K.$$

2. — En adoptant l'expression *inexacte*

$$A = RT \log_e \frac{v_1^2 v_2}{v'^2} - RT \log_e \frac{V_1^2 V_2}{V'^2}$$

donnée par Nernst et pour laquelle $\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T$ n'est pas nul, l'application de l'équation thermodynamique mise sous la forme correcte

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

conduirait à la valeur inexacte $U = 0$, ce qui suffit à prouver l'inexactitude de l'expression admise pour A.

On ne retrouve la valeur correcte de U qu'en introduisant, dans l'équation thermodynamique, la dérivée totale $\frac{dA}{dT}$, l'erreur commise par la substitution de $\frac{dA}{dT}$ à $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ compensant celle commise sur A. De tels raisonnements peuvent aboutir à un résultat connu d'avance, mais ils semblent bien mal répondre à la définition qu'on donne parfois de la science : une langue bien faite. Ils déroutent le lecteur attentif.

17. — Gas particulier. — Proposons-nous de calculer les valeurs de A et de U relatives à la même réaction, mais effectuée cette fois à partir de l'hydrogène et de l'oxygène liquides et aboutissant à l'eau liquide, toujours à la même température T.

Les lettres C_1, C_2, C' désigneront ici les concentrations des vapeurs saturées à T° de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'eau; les lettres V_1, V_2, V' les volumes moléculaires dans les mêmes conditions.

Pour obtenir la diminution d'énergie libre qui se produit dans le passage du système $2H^2_{liq} + O^2_{liq}$ au système $2H^2O_{liq}$ il faut ajouter à l'expression (1) le travail $2P_1V_1 + P_2V_2$ que fournit la vaporisation de $2H^2_{liq}$ et de O^2_{liq} et retrancher celui, $2P'V'$, qu'il faut effectuer pour condenser $2H^2O_{gaz}$. L'équation (1) devient alors :

$$(6) \quad A = RT \log_e \frac{v_1^2 v_2}{v'^2}\frac{V'^2}{V_1^2 V_2} - (2p_1v_1 + p_2v_2 - 2p'v') + (2P_1V_1 + P_2V_2 - 2P'V');$$

les parenthèses étant égales et de signes contraires (loi des gaz parfaits), on obtient finalement :

$$(6\ bis) \quad A = RT \log_e \frac{v_1^2 v_2}{v'^2} - RT \log_e \frac{V_1^2 V_2}{V'^2}$$

ce qui, par l'introduction des concentrations $C = \frac{1}{V}$ et de la constante d'équilibre $K = \frac{c'^2}{c_1^2 c_2}$, peut s'écrire :

$$(6\ ter) \quad A = RT \log_e K - RT \log_e \frac{C'^2}{C_1^2 C_2}.$$

Dans l'équation (6), v_1, v_2, v', V_1, V_2, V', sont des fonctions de T. Il est facile de vérifier les relations

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = 0$$

$$\frac{dA}{dT} = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v.$$

Il en résulte que, pour le calcul de U, on peut :

1° soit adopter comme expression de l'énergie libre la formule (6) et porter l'expression de $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$ dans l'équation thermodynamique prise sous la forme correcte :

$$A - U = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$$

2° soit adopter l'une quelconque des expressions simplifiées (6 *bis*) ou (6 *ter*) en considérant v_1, v_2, v', V_1, V_2, V', K, C_1 C_2, C', comme des fonctions de T et porter la valeur de $\frac{dA}{dT}$ dans l'équation thermodynamique (V. § **10**) mise sous la forme

$$A - U = T\frac{\partial A}{\partial T}.$$

On obtient ainsi :

$$(7) \quad U = -RT^2 \frac{d \log_e K}{dT} + RT^2 \frac{d}{dT} \log_e \frac{C'^2}{C_1^2 C_2}.$$

18. — Autre mode de calcul de l'énergie libre. — La méthode que nous avons utilisée pour calculer l'énergie libre nous ayant fourni un résultat différent de celui qu'indique Nernst, il nous a paru utile de confirmer notre conclusion par une autre voie.

Proposons-nous de calculer la diminution d'énergie totale U et la diminution d'énergie libre A entraînées par la transformation de $2H^2 + O^2$ en $2H^2O$; nous considérerons $2H^2$, O^2, $2H^2O$ à l'état gazeux et nous les assimilerons à des gaz parfaits.

L'énergie totale et l'entropie à T° d'une molécule d'un gaz parfait occupant le volume V ont pour expressions :

$$(8) \quad u = \Gamma + cT$$

$$(9) \quad s = \Sigma + c \log_e T + R \log_e V.$$

Γ et Σ désignant des constantes qui dépendent de la nature du gaz, c la chaleur spécifique moléculaire à volume constant et R la constante des gaz parfaits. L'énergie libre est donnée par :

$$(14) \quad a = u - Ts.$$

Si l'on désigne respectivement par a_1, a_2, a' les énergies libres moléculaires de H^2, O^2 et H^2O, la diminution d'énergie libre entraînée par la transformation

$$2H^2_{gaz} + O^2_{gaz} = 2H^2O_{gaz}$$

est

$$A = 2a_1 + a_2 - 2a'$$

soit, en désignant par Γ_1, Σ_1, Γ_2, Σ_2, Γ', Σ', les constantes correspondant aux trois gaz,

$$(11) \quad A = 2(\Gamma_1 - T\Sigma_1) + (\Gamma_2 - T\Sigma_2) - 2(\Gamma' - T\Sigma') + 2c_1T(1 - \log_e T) + c_2T(1 - \log_e T) - 2c'T(1 - \log_e T) - 2RT\log_e V_1 - RT\log_e V_2 + 2RT\log_e V'.$$

Si l'on désigne toujours par v_1, v_2, v', les volumes moléculaires respectifs de H^2, O^2, H^2O, dans le système en équilibre à T°, on établit aisément la condition[1] :

$$(12) \quad 2(\Gamma_1 - T\Sigma_1) + (\Gamma_2 - T\Sigma_2) - 2(\Gamma' - T\Sigma') + 2c_1T(1 - \log_e T) + c_2T(1 - \log_e T) - 2c'T(1 - \log_e T) + (2 + 1 - 2)RT - 2RT\log_e v_1 - RT\log_e v_2 + 2RT\log_e v' = o.$$

De la comparaison de (11) et (12) on tire :

$$(13) \quad A = RT\log_e \frac{v_1^2 v_2}{v'^2} - (2 + 1 - 2)RT - RT\log_e \frac{V_1^2 V_2}{V'^2}$$

expression identique à l'expression (1 *bis*) du § 16.

Si l'on pose :

$$MR = -2\Gamma_1 - \Gamma_2 + 2\Gamma'$$
$$NR = -2\Sigma_1 - \Sigma_2 + 2\Sigma' + 2c_1 + c_2 - 2c' + R(2 + 1 - 2)$$
$$PR = 2c_2 + c_2 - 2c'$$

l'équation (12) devient :

$$(14) \quad \log_e \frac{v_1^2 v_2}{v'^2} = \log_e K = -\frac{M}{T} + N - P\log_e T.$$

La diminution d'énergie totale produite par la réaction est :

$$U = 2u_1 + u_2 - 2u' = 2(\Gamma_1 + c_1T_1) + (\Gamma_2 + c_2T_2) - 2(\Gamma' + c'T')$$

qui devient, avec les notations précédentes,

$$(15) \quad U = -MR + PRT = R(-M + PT).$$

La comparaison des équations (14) et (15) permet de retrouver immédiatement l'expression :

$$(16) \quad U = -RT^2 \frac{d\log_e K}{dT}$$

établie au paragraphe précédent.

19. Généralisation. — Considérons la transformation représentée symboliquement par l'équation :

$$n_1 B_1 + n_2 B_2 + \ldots = n'_1 B'_1 + n'_1 B'_2 + \ldots$$

et désignons par c_1, c_2, ..., c'_1, c'_2, ... les concentrations d'équilibre à la température T dans le système gazeux et homogène. On établirait, par des raisonnements identiques à ceux que nous avons utilisés dans les paragraphes précédents pour la formation d'eau, les conclusions suivantes :

1° Si, dans le système initial, les corps B_1, B_2, ... sont pris à l'état gazeux sous des concentrations quelconques C_1, C_2, ... et que dans le système final les corps B'_1, B'_2, ... soient également pris à l'état gazeux, sous des concentrations C'_1, C'_2, ..., la diminution d'énergie libre A et la diminution d'énergie totale U ont respectivement pour expressions[1] :

$$A = RT\log_e K - RT\log_e \frac{C'^{n'_1}_1 . C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n_1}_1 . C^{n_2}_2 \ldots} + (n'_1 + n'_2 + \ldots - n_1 - n_2 - \ldots)RT.$$

$$U = -RT^2 \frac{d}{dT}\log_e K$$

2° Si la transformation a lieu à partir des corps B_1, B_2, ... pris à l'état liquide pour aboutir aux corps B'_1, B'_2... pris également à l'état liquide, on a alors :

$$A = RT\log_e K - RT\log_e \frac{C'^{n'_1}_1 . C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n_1}_1 . C^{n_2}_2 \ldots}$$

$$U = -RT^2 \frac{d}{dT}\log_e K + RT^2 \frac{d}{dT}\log_e \frac{C'^{n'_1}_1 . C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n_1}_1 . C^{n_2}_2 \ldots}$$

les concentrations C_1, C_2 ... étant relatives aux vapeurs saturées des corps réagissants.

1. H. Bouasse, *Cours de Thermodynamique*, 2e édition, t. I, p. 249.

1. C'est seulement pour les transformations gazeuses s'effectuant sans condensation que disparaît le terme en RT dans l'expression de A et qu'on retrouve la formule indiquée par Nernst. Autrement dit, Nernst prend comme diminution d'énergie libre, non le travail maximum effectué par la réaction isotherme et réversible, mais la fonction caractéristique que nous avons désignée par F au Chapitre I.

RAPPORTS

RAYONS X ET CRISTAUX (*suite*)

Par F. Canac.

IV

Spectre des Rayons X.

Nous savons qu'une substance soumise à un bombardement cathodique de vitesse suffisante émet des rayons X caractéristiques.

Ces rayons convenablement diffractés par le réseau d'un cristal donnent un spectre dont l'intensité en ses différents points peut être mesurée avec le spectromètre de Bragg.

Les rayons spéciaux ainsi isolés sont bien caractéristiques de l'anticathode et non du cristal. On le vérifie aisément en constatant que la distribution des raies du spectre ne change pas pour une anticathode

donnée si l'on fait varier les cristaux; seule l'*échelle* du spectre est modifiée. Inversement en conservant le même cristal, mais en utilisant des anticathodes différentes, on obtient des spectres différents.

On vérifie d'autre part que les rayons ainsi séparés, sont bien les rayons X dont Barkla a défini et mesuré l'absorption.

Il convient bien ici de remarquer que dans le spectre les différentes pointes obtenues ne sont pas séparément relatives à des longueurs d'onde distinctes. Elles peuvent être obtenues simplement par les réflexions des différents ordres suivant la loi connue :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Mais on les reconnaît facilement en remarquant que dans ce cas, les sinus des angles de déviation sont entre eux comme 1 : 2 : 3.

En faisant d'ailleurs réfléchir sur d'autres faces où la distance entre les plans réticulaires est différente les taches du spectre sont déplacées suivant une loi déterminée : ainsi l'espace (111) d'un cristal cubique est un nombre de fois $\sqrt{3}$ plus grand que l'espace (100) par exemple $\sqrt{3}$, $2\sqrt{3}$, $3\sqrt{3}$. Donc en utilisant ces deux espaces, les sinus des angles de réflexion du premier ordre devront être entre eux comme $\sqrt{3}$ est à 1.

Les radiations caractéristiques des rayons X consistent donc en rayons homogènes et aussitôt qu'une détermination satisfaisante de la nature du cristal sera faite — cela a été fait pour Na Cl — des mesures absolues de λ seront possibles.

Ceci donnera le moyen de confronter les résultats de l'expérience avec les théories modernes des radiations.

Rappel de la théorie de Planck. — On sait que son idée fondamentale est que la source vibrante qui peut émettre une onde seulement peut le faire de sorte que l'énergie envoyée soit un multiple exact d'une unité « quantum ». La fréquence étant désignée par ν, l'unité relative à chaque fréquence serait $h\nu$ avec $h = 6{,}55 \, . \, 10^{-27}$.

La grandeur de l'unité change ainsi de fréquence, mais h est une constante de la nature.

Calcul du quantum pour les rayons X. — Calculons le « quantum » pour les rayons X émis par le platine et le nickel.

Pt. — La pointe B du platine est obtenue avec le sel marin sous un angle de 11°3, l'espace entre les plans réticulaires étant $2{,}81 \times 10^{-8}$. La longueur d'onde est donc :

$$2d \sin\theta = 2 \times 2{,}81 \times 10^{-8} \times 0{,}196 = 1{,}10 \times 10^{-8}$$

La fréquence est donc :

$$\frac{3 \times 10^{10}}{1{,}10 \times 10^{-8}}$$

et le « quantum » est égal à :

$$\frac{6{,}55 \times 10^{-27} \times 3 \, . \, 10^{10}}{1{,}10 \times 10^{-8}} = 1{,}78 \, . \, 10^{-8} \text{ ergs.}$$

Ni. — De même pour le nickel on trouve $1{,}18 \, . \, 10^{-8}$ ergs.

Relation entre l'énergie cathodique incidente et l'énergie des rayons X. — Widdington a montré qu'un électron d'un faisceau cathodique doit posséder une certaine vitesse pour exciter le rayon X caractéristique de l'anticathode sur laquelle il tombe. Dans le cas du nickel cette vitesse critique serait $6{,}17 \times 10^9$ cm/sec, et dans le cas du platine 7×10^9 cm/sec soit 1/5 de la vitesse de la lumière.

Faisons la masse de l'électron égale à $0{,}9 \times 10^{-27}$, l'énergie des rayons cathodiques est alors $\frac{(mv^2)}{2}$ $1{,}7 \, 10^{-8}$ ergs, dans le cas de l'anticathode de nickel et $2{,}2 \times 10^{-8}$ ergs dans le cas de l'anticathode de platine.

L'expérience montre d'autre part qu'il y a échange d'énergie entre les rayons cathodiques et les rayons X.

Nous pouvons faire les comparaisons suivantes :

	Nickel.	Platine.
Energie cathodique excitante.	$1{,}7 \times 10^{-8}$ ergs	$2{,}2 \times 10^{-8}$ ergs
Quantum d'énergie des rayons X excités.	$1{,}18 \times 10^{-8}$ ergs	$1{,}78 \times 10^{-8}$ ergs

Quoiqu'il n'y ait pas coïncidence exacte les nombres sont cependant assez rapprochés.

De la relation :

Énergie cathodique = Énergie rayons X

$$\frac{mv^2}{2} = h\nu$$

et des expériences de Widdington qui montrent que la vitesse des rayons cathodiques doit être proportionnelle au poids atomique de l'anticathode

$$V = Km'$$

on déduit :

$$\nu = Am'^2$$

La fréquence des rayons X est proportionnelle au carré du poids atomique de l'anticathode.

Vérification de la loi $\nu = Am'^2$.

Rhodium $\lambda_1 = 0{,}607 \, . \, 10^{-8}$ et $\lambda_2 = 0{,}533 \, . \, 10^{-8}$.

Palladium. $\lambda_1 = 0{,}576 \, . \, 10^{-8}$ et $\lambda_2 = 0{,}567 \, . \, 10^{-8}$.

Platine. — On a trouvé que les 2 pointes B et C étaient en réalité doublées. Les doublets s'observent naturellement mieux dans les spectres du troisième ordre que dans celui du premier. Une longueur d'onde très différente observée a permis de découvrir des impuretés dans l'anticathode.

Autres métaux. — Voir les résultats de Moseley *Phil. Mag.* décembre 1913 et avril 1914[1].

On trouve bien la loi $\sqrt{\nu} = Bm'$.

Nombre atomique. — Mais la courbe est bien mieux rectiligne, quand au lieu du poids atomique on prend le « nombre atomique », c'est-à-dire celui qui représente le numéro d'ordre de l'atome. Suivant Van den Broek (*Phy. Zeit.* 1913. p. 82) ce nombre assez voisin de la moitié du poids atomique caractériserait mieux l'atome que le poids atomique. Il convient de remarquer en plus que la courbe est en réalité formée de 2 droites relatives aux 2 radiations L et K.

On peut se demander maintenant à quoi correspond ce nombre atomique. Des expériences de Rutherford et Geiger ont montré que la grandeur de la charge au centre de l'atome était Ne où e est la charge de l'électron et N un nombre très voisin de la moitié du poids atomique. Il est donc à peu près égal au nombre atomique. La fréquence croîtrait donc ainsi avec la charge élémentaire et on peut se proposer de la calculer en fonction de cette charge en appliquant la formule de Bohr.

Rappel de la formule de Bohr. — La fréquence serait liée à la charge élémentaire, à la charge et à la masse de l'électron par la relation :

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^2 E^2}{h3}\left(\frac{1}{t_2^2} - \frac{1}{t_1^2}\right)$$

ou e = charge de l'électron,
m = masse.

E = charge élémentaire,
h = constante de Planck,
t_1 et t_2 = des nombres entiers.

Dans le cas de l'hydrogène en faisant $E = e$ on retrouve toutes les lignes connues (série de Balmer $t_2 = 2$ et t_1 variable; infra-rouge $t_2 = 3$; ultra-violet $t_1 = 1$ et $t_2 = 4, 5, 6$).

L'accord est aussi bien qualitatif que quantitatif. Ainsi en faisant $e = 4{,}7 10^{-10}$ $\frac{e}{m} = 5{,}31.10^{17}$ $h = 6{,}5.10^{-27}$ on trouve

$$\frac{2\pi^2 \times me^4}{h3} = 3{,}1 \times 10^{15}$$

La valeur expérimentale trouvée pour ce facteur est $3{,}29\ 1 \times 0^{15}$.

Application de la formule de Bohr aux rayons X. — Appliquons cette formule aux rayons X. Faisons E = Ne (N étant le nombre atomique) avec $t_2 = 1$ et $t_1 = 2$. Dans le cas du *Palladium* N = 46, on trouve

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h3} N^2 \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4}\right)$$

$$\nu = 5{,}21\ 10^{-10}$$

d'où :

$$\lambda = 0{,}576.10^{-8}.$$

qui est en plein accord, comme nous l'avons dit plus haut, avec les résultats expérimentaux.

De même pour le *cuivre* la formule de Bohr donne : $\lambda = 1{,}45 \times 10^{-8}$ et l'expérience donne $\lambda = 1{,}55.10^{-8}$.

Cas des Corps isotopes. — On sait que le radium B, l'actinium B, le Thorium B et le radium D sont « isotopes » du plomb ayant des propriétés chimiques identiques à celles du plomb, et inséparables du plomb quoique leur poids atomique ne soit pas le même (Ra B = 214, Rad D = 210, Th B = 212, Pb = 207,1).

Adoptant les idées de Rutherford, ce qui serait commun à ces corps ce serait leur charge élémentaire. Suivant alors la formule de Bohr, ces corps doivent donner les mêmes rayons X. C'est ce que l'on observe effectivement.

V

Absorption des rayons X.

Rayons « mous » Rayons « durs ». — Quand le vide est peu poussé dans l'ampoule, le courant passe facilement, sans qu'il soit nécessaire de mettre une force électromotrice élevée sur les électrodes. La vitesse des électrons est faible et les rayons X produits ont un petit pouvoir pénétrant. On dit que le tube est « mou ».

Mais si le vide est très élevé, la force électromotrice mise sur l'ampoule doit augmenter, les électrons ont alors une grande vitesse et donnent des rayons X à grand pouvoir pénétrant. On dit que le tube est « dur ».

Rayons caractéristiques d'une substance. — Barkla a montré que chaque substance émet *une* ou *deux* radiations X caractéristiques.

Procédés d'émission. — Il y a deux procédés pour les obtenir :

1° Exciter la substance par d'autres rayons X à condition qu'ils soient plus pénétrants que ceux de cette substance, c'est le procédé de Barkla;

2° Prendre la substance pour anticathode, à condition que les rayons cathodiques la bombardent avec une vitesse suffisante (Kaye, Whiddington, Beatty).

Absorption. — Si le rayonnement est complexe, en plaçant sur le trajet des rayons des écrans d'épaisseur et de matière variées, on constate que l'absorption ne se fait pas suivant une loi simple.

1. Quelques substances émettaient des rayons tellement mous qu'il fallait employer comme fenêtre une feuille d'or battu. Tout le spectroscope était enfermé dans une chambre à vide quand les rayons étaient trop absorbés par l'air. Quelques substances (Ca) étaient soumises très peu de temps aux rayons par suite du dégagement de gaz. Certains métaux n'ont pu enfin être examinés qu'en formant des alliages ou des oxydes (laiton pour le zinc).

Mais si le rayon étudié est homogène, l'absorption se fait suivant une loi exponentielle. En effet une radiation homogène perd successivement des fractions égales de son intensité si elle passe successivement à travers une série de couches de la même matière et de la même épaisseur. L'intensité diminue de dI à travers la substance de longueur dX, dI doit être proportionnel à $I\,dX$.

$$dI = -\lambda I dx$$

λ = constante d'absorption.

d'où $$I = I_0 e^{-\lambda x}$$

$$I = I_0 e^{-\frac{\lambda}{\rho} \cdot \rho x}$$

ρ = densité de la matière absorbante.

$\frac{\lambda}{\rho}$ coefficient d'absorption par unité de masse.

C'est ce coefficient d'absorption que nous considérerons par la suite. En effet on observe que l'absorption d'une matière donnée ne dépend que du produit constant ρx c'est-à-dire de la quantité de matière traversée, quel que soit l'état physique de cette matière (liquide ou solide).

Distinction des rayons par l'absorption. — La qualité d'un faisceau homogène peut donc être définie par son coefficient d'absorption dans des substances déterminées.

Le tableau ci-contre (Barkla) donne les valeurs du coefficient d'absorption dans l'*aluminium* de différentes substances.

Emetteur.	Poids atomique.	$\frac{\lambda}{\rho}$ K	$\frac{\lambda}{\rho}$ L
H. Mg	1—24	—	—
Al	27,1	—	—
S.	32	—	—
Ca	40	435	—
Cr	52	136	—
Fe	56	88	—
Co	59	71	—
Ni	58,68 (61,3)	59,1	—
Cu	63,6	47	
Zn	65	39	—
As	75	22,5	—
Se	79	19	—
Br.	80	16	
Rb	85	14	—
Sr	88	9,4	—
Mo	96	4,7	—
Rh	103	3,1	—
Ag	108	2,5	700
Sn	119	1,6	—
Sb	120,2	1,21	435
I.	127	0,92	306
Ba	137,4	0.8	224
Ce	140	0,6	—
W	184	—	33
Pt	195	—	27,5
Au	197	—	25
Pb	207	—	20
Bi	208	—	19

Ce tableau montre l'existence de deux séries de radiation, la série K et la série L. Avec chacune d'elles le pouvoir pénétrant de la radiation caractéristique croît régulièrement avec le poids atomique du corps émetteur. Il croît peu pour les petits poids atomiques, ce qui fait que ces derniers sont mieux définis par l'étude de l'absorption que les grands. Chaque substance doit vraisemblablement émettre les deux radiations; si elles ne sont pas toujours observées c'est ou bien parce qu'elles sont trop « dures » et ont un effet négligeable sur le gaz de la chambre d'ionisation, ou bien qu'elles sont trop « molles » et ne peuvent atteindre entièrement la chambre.

Pouvoir absorbant des différentes substances. — Ce pouvoir est donné par le tableau suivant :

Coefficient d'absorption de masse $\left(\frac{\lambda}{\rho}\right)$.

Emetteur	Absorbant C	Mg	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn	Pt	Au
Cr.	15,3	126,5	136	103,8	129	143	170,5	580	713	516	507
Fe.	10,1	80	88,3	66.1	83,8	95,1	112,5	381	472	340	367
Co.	7,96	63,5	71,6	67,2	67,2	75,3	91,5	314	392	281	306
Ni.	6,58	51,8	59,1	314	56,3	61,8	74,4	262	328	236	253
Cu.	5,22	41,4	47.7	268	62,7	53	60,9	214	272	194	210
Zn.	4,26	34,7	39.4	221	265	55,5	50,1	175	225	162	178
As.	2,49	19,3	22.5	134	166	176	203	105	131,5	105	106
Se.	2,04	15,7	18,9	116,3	141,3	149,8	174	87,5	112	93	100
Ag.	0,41	2,2	2,5	17,4	22,7	24,3	27,1	13	16,5	56	61

Discontinuité dans l'absorption. — C'est ce que montre ce tableau. Considérons par exemple le pouvoir d'absorption du nickel. Il commence par décroître lorsque croît le poids atomique du corps radiant, et il est alors proportionnel au pouvoir absorbant de l'aluminium. Le coefficient d'absorption pour les rayons émis par le nickel est le plus petit de tous. Puis il y a une élévation subite, et les rayons du zinc sont 5 fois plus absorbés que ceux du nickel. Puis il y a ensuite une décroissance régulière.

Rapport des absorptions des différentes radiations dans le nickel et dans l'aluminium.

Cr . . .	0,949	Cu . . .	1,314
Fe . . .	0,947	Zin . . .	6,7
Co . . .	0,959	As . . .	7,29
Ni . . .	0,953	Se . . .	7,42

Accroissement d'absorption et apparition de rayons secondaires. — Nous savons que pour qu'une substance émette des rayons X, il faut l'exciter par des rayons X plus pénétrants (à l'échelle de l'aluminium) que ceux qu'elle émet elle-même. On excitera par exemple le nickel par les rayons du zinc, c'est-à-dire justement par les rayons les plus absorbés par le nickel On pourra utiliser aussi les rayons du cuivre. L'accroissement du pouvoir d'absorption serait donc due à l'absorption de l'énergie en vue d'émettre des rayons secondaires.

Rayons cathodiques secondaires. — Il y a également émission de rayons cathodiques secondaires, comme le montre la belle expérience de Wilson [1]. Ces rayons pénètrent à une fraction de millimètre dans l'air. En étudiant un écran de nickel pour différentes radiations, on observe un fort accroissement de rayons cathodiques pour les rayons du zinc très absorbés.

VI

Intensité de la réflexion des rayons X.

a) Effets dus à l'absorption. — Absorption d'un faisceau hétérogène. Mesures précises. — Nous avons précédemment défini l'absorption et le coefficient d'absorption par unité de masse des rayons X. Nous avons vu comment dans le cas de l'aluminium ce coefficient décroissait en raison inverse du poids atomique. Barkla et Sadler ont déterminé les coefficients d'absorption d'une série de corps simples pour les radiations qu'ils émettent. Ils supposaient ces radiations homogènes. En fait on sait maintenant que les radiations caractéristiques sont formées de 2 (Argent, Palladium, Rhodium) ou 3 (Platine) radiations simples. En interposant des écrans sur le trajet des rayons séparés par un cristal et mesurant les courants d'ionisation résultants, M. S. P. Peirce a déterminé les coefficients d'absorption de chacune des radiations. Le nombre trouvé « en gros » par Barkla est très sensiblement la moyenne des nombres trouvés par Peirce. Ainsi ce dernier donne comme coefficient d'absorption des deux rayons de l'argent dans le fer 14,2 et 20,4. La moyenne est 17,3.

Le nombre indiqué par Barkla est 17,4.

Tableau des coefficients d'absorption par unité de masse.

$$K = \frac{\lambda}{\rho}$$

		Absorbant.									
Rayons.	$\lambda \times 10^8$	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Pt	Au
Ag β. .	0,491	1,94	14,2	17,8	20,9	21,8	58	10,3	12,2	46,9	48
Pd β. .	0,508	2,25	17,7	21,6	22,4	25,0	11,4	12,4	15,2	52,3	58
Rh β. .	0,537	2,75	19,3	23,4	25,3	28,1	12,8	14,0	16,7	55,1	57,7
Ag α. .	0,554	2,70	20,4	25,0	26,7	30,3	13,6	14,3	18,1	64,1	65,8
Pd α. .	0,576	3,16	23,1	28,9	30,9	34,0	16,2	16,9	20,0	74,4	75,4
Rh α. .	0,615	3,53	26,0	32,1	34,6	38,8	18	19,8	23,3	75,9	78,5
Pt C. .	0,95	11,4	80	—	115	—	—	71,8	78	—	—
Pt B. .	1,10	20,8	125	167	186	—	—	86	107	92	98
Pt A .	1,32	30,8	205	250	273	39,1	—	152,5	—	145	—
Nombre atomique	»	13	26	28	29	30	46	47	50	79	80

Conséquences pratiques pour les procédés de détection. — 1° Il conviendra d'employer dans les chambres d'ionisation des gaz (air, SO^2, Bromure de méthyle) et sur les plaques photographiques des sels convenablement absorbants. — 2° malgré la production des rayons X secondaires, et des rayons cathodiques la perte d'énergie de ce fait est faible surtout s'il n'y a pas de rayons cathodiques. Il n'y aura donc pas lieu de s'inquiéter des rayons X, qui peuvent être émis par le bord des fentes du spectromètre.

1. *Proc Roy. Soc.*, 1912.

L'absorption par unité de masse est l'absorption produite par une lame du corps considéré de 1 cm² de section et pesant 1 gramme.

Ainsi les rayons A du Platine en traversant une lame d'aluminium de 1 cm² de section et pesant X grammes perdent une fraction de leur énergie égale à $30,8 \times X$.

En multipliant ces coefficients par la masse atomique du corps absorbant on obtient le « coefficient d'absorption atomique » ou fraction d'énergie perdue par un faisceau de 1cm² de section en traversant un atome du corps absorbant.

Relations entre l'absorption, la longueur d'onde, le poids et le nombre atomique. — En étudiant le tableau précédent on arrive aux lois suivantes :

1° Le coefficient d'absorption K est proportionnel à $\lambda^{\frac{5}{2}}$.

$$K = A\lambda^{\frac{5}{2}}.$$

2° K est inversement proportionnel à la cinquième puissance du poids atomique du corps *émetteur*[1].

$$K = A \times \frac{1}{a^5}$$

$a =$ poids atomique du corps émetteur.

Cette seconde loi était à prévoir puisque la longueur d'onde est à peu près proportionnelle à l'inverse du carré du poids atomique.

3° L'absorption varie comme la quatrième puissance du nombre atomique du corps absorbant.

4° Le coefficient d'absorption atomique est :

$$K \times m = CN^4\lambda^{\frac{5}{2}}$$

avec $C = 1{,}79 \times 10^{-6}$ pour une longueur d'onde et $C = 0{,}235 \times 10^{-6}$ pour l'autre. Le rapport de ces valeurs est environ 8, ce que nous avons déjà noté.

Point critique. — Nous avons vu qu'il y avait une discontinuité dans l'absorption et que celle-ci était minimum quand l'écran et l'anticathode étaient du même métal.

Un atome absorbe les rayons X caractéristiques des atomes plus lourds que lui mieux que ceux des atomes plus légers. D'une autre façon : un corps transmet surtout les longueurs d'onde plus grandes que sa longueur d'onde caractéristique, et il absorbe au contraire les plus petites.

Exemples :

1° L'expérience peut se faire par exemple pour la pointe A du Platine[2] dont la longueur d'onde est $1{,}316 \times 10^{-8}$ cm. Un écran de cuivre dont les deux longueurs d'onde caractéristiques sont supérieures à celle du Platine ($1{,}549 \times 10^{-8}$ et $1{,}402 \times 10^{-8}$) l'absorbera entièrement. Au contraire un écran de zinc qui a une longueur d'onde caractéristique supérieure et l'autre inférieure à celle du Platine ($1{,}445 \times 10^{-8}$ et $1{,}306 \times 10^{-8}$ suivant Moseley) n'absorbera que partiellement.

2° Un cas particulier sera celui où l'écran est du même métal que l'anticathode. Si nous faisons traverser par exemple aux rayons du Palladium un écran de Palladium, toutes les longueurs d'onde inférieures à la plus petite longueur d'onde du Palladium seront arrêtées, au contraire les autres passeront.

Absorption par le cristal diffractant. — Le cristal diffractant doit absorber les rayons surtout s'il contient des atomes lourds. On doit répéter sur ces atomes ce que nous venons de dire plus haut. *Ils laisseront surtout passer les λ plus grands que leur λ caractéristiques* et arrêteront les autres.

Étudions par exemple le spectre du platine avec un cristal de blende. Le zinc a pour longueur d'onde caractéristique $1{,}25 . 10^{-8}$ cm. Elle est intermédiaire entre les deux longueurs d'onde A et B du platine ($1{,}316 \times 10^{-8}$ et $1{,}1 \times 10^{-8}$ cm). La pointe A devra donc être forte et la pointe B faible ainsi que la pointe C ($0{,}95 \times 10^{-8}$ cm). C'est en effet ce que l'on observe.

De même l'arsenic entrant dans la composition d'un cristal d'arséniate de soude a pour longueur d'onde environ $1{,}04 \times 10^{-8}$ cm.

En effet, ce cristal laisse passer les deux rayons A et B du platine et arrête le rayon C.

Relation entre l'absorption et l'intensité diffractée. — Mr S. P. Peirce a comparé les intensités I_A et I_B des pointes A et B du platine données par des cristaux de sel marin et de blende. Il a calculé de même les coefficients d'absorption de ces deux rayons dans les deux cristaux.

Il a trouvé :

$$\frac{I_A}{I_B}\text{(blende)} : \frac{I_A}{I_B}\text{(sel)} = \frac{1.65}{0.464} = 3{,}5$$

et :

$$\frac{K_A}{K_B}\text{(sel)} : \frac{K_A}{K_B}\text{(blende)} = \frac{50}{30} \times \frac{129}{49} = 4$$

Le rapport des intensités serait donc voisin du rapport inverse des absorptions.

Le tableau suivant indique les coefficients d'absorption et d'intensité de la réflexion (en unités arbitraires) pour une série de cristaux.

Cristal.	$\frac{\lambda}{\rho}$	I
NaCl	5,25	142
CaF^2	6.75	65
KCl	8,5	93
FeS^2	15,4	90
ZnS	22,6	60

A l'exception du Spath fluor les cristaux ont un *pouvoir réfléchissant qui croît avec le pouvoir pénétrant des rayons X*, l'intensité décroît quand l'absorption croît, ce qui est naturel si ces deux effets sont dus à la masse.

b). Effets dus à la densité des plans. — La diffraction étant due à la matière disposée aux nœuds du réseau cristallin, deux plans formés d'éléments différents pourront être considérés comme équivalents, s'ils ont même densité.

Ainsi les plans 100 du Fluorure de Calcium con-

1. *Proc. Roy. Soc.*, (1912) 426.
2. *Proc. Roy. Soc.* 89 43.

tiennent alternativement du Fluor et du Calcium, à raison de deux atomes de Fluor ($2 \times 19 = 38$) pour un atome de calcium (40). Ces plans auront donc des effets identiques. La distance d des plans de Fluor aux plans de Chlore sera alors celle qui intervient dans la formule fondamentale :

$$n\lambda = 2\, d.\, \sin\theta$$

Densité alternée. — Supposons des plans réticulaires parallèles et équidistants contenant alternativement des atomes A et B de masse a et b. On voit immédiatement que les réflexions d'ordre *impair* du système A considéré isolément seront contrariées par celles du système B. Au contraire les effets d'ordre pair s'ajouteront. Si l'amplitude de la vibration est proportionnelle à la masse diffractante, l'intensité sera réduite pour les réflexions impaires dans le rapport $\frac{(a-b)^2}{(a+b)^2}$.

Exemple. 1° Dans le cas de KCl l'intensité serait réduite d'après la formule précédente dans le rapport $(39.1 - 35.5)^2 : (39.1 + 35.5)^2 = \frac{1}{430}$ et on ne trouve rien en effet.

2° Dans le cas de NaCl (plans 111) la diminution est voisine de $(35.5 - 23)^2 : (35.5 + 23)^2 = \frac{1}{22}$.

On devrait trouver les spectres 1. 3. 5. seulement 1/22 moins forts que ceux 2. 4. 6.

Les intensités observées [1] étaient en fait proportionnelles à 16.5, 24.4, 3.1 et 4.2.

Pour un spectre normal les nombres sont, comme nous allons le voir, 135, 25, 9, 4,

En réduisant les nombres impairs dans le rapport indiqué on obtient 6, 25, 0,4, 4.

Le troisième spectre est donc observé plus intense que la théorie ne le prévoit. Le premier spectre est difficile à mesurer parce qu'il est faible par rapport à la radiation générale.

Intensité des différents ordres. — D'une façon générale soient deux groupes d'atomes A et B répartis alternativement sur deux plans différents. Soient M_1 et M_2 leur poids atomique ou leur densité par unité d'aire. Soit d la distance des plans A et x celle des plans B aux plans A.

1° $x = o$. Les plans sont identiques. L'intensité diminue régulièrement. L'amplitude de l'onde réfléchie est la somme des amplitudes dues à A et à B. Elle est proportionnelle à $M_1 + M_2$.

L'intensité est donc proportionnelle à $(M_1 + M_2)^2$.

2° $x \neq o$. Les plans A et B vont émettre des ondes de même longueur, mais de phase et d'amplitude différentes.

1. *Phil. Mag.* Mai 1914, 889.

Cette différence de phase est θ telle que

$$\frac{\theta}{2\pi} = \frac{x}{d} \text{ pour le 1}^{\text{er}} \text{ spectre}$$

$$= \frac{2x}{d} \text{ pour le 2}^{\text{e}} \text{ spectre.}$$

$$= \frac{3x}{d} \text{ pour le 3}^{\text{e}} \text{ spectre.}$$

L'énergie résultante est proportionnelle au carré de l'amplitude.

$$R^2 = M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos\theta$$

Si $x = o$ les intensités sont I_1, I_2, I_3 .....

Si $x \neq o$ les intensités sont I'_1, I'_2, I'_3 .....

$$\frac{I'_1}{I_1} = \frac{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1M_2 \cos\frac{2\pi x}{d}}{(M_1 + M_2)^2}$$

$$\frac{I'_2}{I_2} = \frac{M_1^2 + M_2^2 - 2M_1M_2 \cos\frac{4\pi x}{d}}{(M_1 + M_2)^2}$$

Dans le sel marin les plans 100 et 110 correspondent au cas $x = o$. Les plans 111 sont au contraire différents ($x \neq o$).

Voici les intensités observées :

Plans	I_1	I_2	I_3	I_4
100	100	30	7	3
110	100	24	7	—
111	20	100	0	6

Ainsi les intensités successives des différents ordres sont, dans le cas où tous les plans sont identiques, 100, 30, 7, 3.

Ces résultats sont en bon accord avec la théorie. En effet faisons $M_1 = 35{,}5$ et $M_2 = 23$ et $x = \frac{d}{2}$ pour le plan 111. On trouve :

$$I'_1 = I_1 \frac{(35.5 - 23)^2}{(35.5 + 23)^2} = 0{,}045 . I_1$$

$$I'_2 = I_2$$

$$I'_3 = 0{,}045\, I_3$$

$$I'_4 = I_4$$

Sachant que :

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 :: 100 : 30 : 7 : 3$$

On a

$$I'_1 : I'_2 : I'_3 : I'_4 :: 4{,}5 : 30 : 0{,}3 : 3 :: 15 : 100 : 1 : 10$$

Ce qui est bon accord avec les nombres observés

20 : 100 : 0 : 6

Si $\frac{x}{d}$ varie de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ le rapport des intensités du 1[er] au 2[e] spectre change très rapidement de $\frac{100}{2.6}$ à $\frac{15}{100}$.

La disposition des plans est ainsi déterminée avec une grande précision.

c) Effets dus à la température. — 1° *Théorie.*

L'effet du mouvement thermique des atomes a été étudié théoriquement par Debye [1] et expérimentalement par Darwin [2], on peut s'attendre à ce que la température diminue l'effet de la réflexion et par suite à ce que cette diminution soit grande si la température est élevée. L'effet doit être plus grand pour les ordres de réflexion élevés de même que les irrégularités ont en diffraction un effet d'autant plus grand que l'ordre du spectre est plus élevé.

Debye trouve que l'influence de la température est représentée par le facteur.

$$e^{-\frac{3}{2}\frac{h^2}{\mu K \theta a^2} n^2 (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \frac{\Phi(x)}{x}}$$

h_1, h_2, h_3 cosinus directeurs des plans réfléchissants rapportés aux axes du cristal, a = espace du cristal (supposé cubique).

$x = \frac{\theta}{\tau}$ avec τ = température absolue et θ = température caractéristique du cristal, cette dernière étant en relation avec sa chaleur spécifique. Pour la Sylvine $\theta = 219°$ absolus. Pour le Spath Fluor $\theta = 474$. Pour le diamant $\theta = 1830°$. Une haute valeur de θ suppose un faible mouvement thermique et une petite capacité calorifique.

$\Phi(x)$ = une certaine fonction de x évalué par Debye.

μ = masse de l'atome.

h = Cte de Planck $6,5 \times 10^{-27}$.

K = Cte des gaz $1,35 \times 10^{-16}$.

n = ordre du spectre.

Si la distance entre deux plans consécutifs est égale à

$$\frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$$

et si $n\lambda = 2d \sin \alpha$.

α = complément de l'angle d'incidence la formule devient

$$e^{-\frac{6h^2}{\mu K\theta}\frac{\Phi(x)}{x}\frac{\mathrm{Sin}^2\alpha}{\lambda 2}}$$

Généralement cette formule montre que l'*effet de la température croît avec l'angle de réflexion et avec la température, mais décroît avec la longueur d'onde* et avec la température caractéristique.

2° *Expériences.* — L'expérience a été faite pour les rayons du Rhodium avec NaCl placé dans un petit four électrique fermé par une fenêtre en mica. A 370° on observe des pointes plus petites qu'à la température ordinaire, surtout pour le troisième ordre.

d) Effets dus à l'angle de rencontre. — Nous appellerons angle de rencontre ou angle d'éclairement le complément de l'angle d'incidence. C'est l'angle

Spectre — ordre.	Sinus de l'angle d'arrivée.	Rapport des intensités à 15° et à 370° Observé.	Calculé.
100 1er ordre.	$1 \times 0,1097$	1,07	1,075
110 —	$\sqrt{2} \times 0,1097$	1,20	1,16
100 2e ordre	$2 \times 0,1097$	1,26	1,35
110 —	$2\sqrt{2} \times 0,1097$	2,07	1,90
100 3e ordre	$3 \times 0,1097$	1,94	1,92

qui intervient dans la formule fondamentale de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

L'expérience montre que l'*intensité de la réflexion* est très sensiblement en *raison inverse du carré du sinus de l'angle d'éclairement.*

Nous avons déjà vu en étudiant les spectres des différents ordres que l'intensité de ceux-ci décroissait très rapidement quand l'ordre augmentait.

Le tableau suivant indique les intensités observées et calculées suivant la loi précédente pour le cristal de sel marin.

Spectre.	sinus θ.	I observé.	I calculé. $\theta = 200$	I calculé $\theta = 380$
100 1er ordre	$1 \times 0,1097$	100	100	100
110 —	$\sqrt{2} \times 0,1097$	41	46,5	47,6
111 —	$\sqrt{3} \times 0,1097$	24,4	28,5	30,2
100 2e ordre	$2 \times 0,1097$	18,7	19,8	21,6
110 —	$2\sqrt{2} \times 0,1097$	7,07	7,2	8,9
100 3e ordre	$3 \times 0,1097$	6,25	6,0	7,5
111 2e ordre	$2\sqrt{3} \times 0,1097$	4,2	3,6	4,9

Rien de bien précis n'a été fait encore pour justifier cette loi. Un simple effet de diffraction donnerait une loi simplement en raison inverse. La question a été étudiée par Darwin [1]. Peut-être faut-il admettre que l'émission d'un atome dépend de l'angle sur lequel il est frappé. Cela paraît raisonnable si l'atome admet certaine symétrie. Un faisceau tombant sur l'atome doit agir de façon différente suivant qu'il se trouve ou non dans un plan de symétrie.

e) Étude du faisceau transmis. — Le faisceau réfléchi est toujours suffisamment fort pour que le faisceau transmis soit notablement plus faible que le faisceau incident. *Il y a une bande d'absorption.* Pour le montrer on fait réfléchir le faisceau transmis sur un deuxième cristal différent, et l'on compare les faisceaux réfléchis par le premier et le deuxième cristal. On construit les courbes de Bragg relatives à chacun d'eux. Là où l'une présente une pointe l'autre donne un creux.

C'est une véritable bande d'absorption.

1. *Ann. d. Phys.* 1914, 49.
2. *Phil. Mag.* 1914, 325.

1. *Phil. Mag.* Avril 1914, 689.

[Manuscrit reçu le 3 août 1919.]

ANALYSES

Électronique

Conductibilité thermique et électrique, loi de Wiedemann-Franz, pouvoir thermoélectrique du mercure entre — 190° et + 150° C; leurs variations au passage de l'état solide à l'état liquide. — **Gehlhoff (G.)** et **Neumeier (F.)** [*Verh. d. deut. Phys. Ges.*, **21** (1919) 201]. — Les grandeurs suivantes : (1) conductibilité électrique, (2) conductibilité thermique, (3) pouvoir thermoélectrique, (4) nombre de Wiedemann-Franz, (5) nombre de Lorenz subissent tous une variation brusque au passage de l'état solide à l'état liquide : (1) et (2) diminuent, (3), (4) et (5) augmentent. Pour le mercure solide, les différentes grandeurs varient avec la température dans le même sens que pour les autres métaux. Mais dans le cas du mercure liquide il n'en est plus ainsi. La conductibilité électrique diminue alors que la conductibilité calorifique augmente. Le coefficient de température du nombre de Wiedemann-Franz diminue beaucoup quand la température s'élève dans le cas du mercure solide; au contraire, dans le cas du liquide, il est à peu près constant (0,0041) et presque égal à sa valeur théorique (0,00367). Le pouvoir thermoélectrique n'est constant ni à l'état solide ni à l'état liquide. Par contre, son quotient par le nombre de Wiedemann-Franz est constant pour le mercure liquide.

Il paraît difficile de concilier pour le moment les faits expérimentaux qui précèdent soit avec l'ancienne théorie électronique des métaux, soit avec les vues récentes qui rapportent une grande part de la conductibilité calorifique non aux électrons libres mais aux molécules elles-mêmes. Le mercure semble, suivant l'état physique, se comporter soit comme un conducteur métallique, soit comme un mauvais conducteur au sens de Konigsberger, soit comme un mélange des deux. Léon Bloch.

Sur la théorie des charges en volume. — **Paul Epstein (S.)** [*Verh. d. deut. Phys. Ges.*, **21** (1919) 85]. — L'étude théorique et expérimentale des courants d'électrons émis par incandescence a conduit à la relation suivante entre le courant i, la différence de potentiel Φ et la distance D des électrodes :

$$(1) \qquad i = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{m}}\,\frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{D^2}.$$

Ce résultat est confirmé par M. Epstein. La formule (1) est la première approximation d'une loi plus rigoureuse à laquelle conduit la théorie cinétique des gaz, appliquée au gaz-électrons. Les calculs sont valables tant que la densité des charges en volume est assez faible pour qu'il n'y ait pas lieu de tenir compte des chocs entre électrons. Dans le cas contraire, où les chocs entre électrons rétablissent à chaque instant l'équilibre statistique, la formule (1) de Child-Langmuir doit être remplacée par celle de v. Laue. Léon Bloch.

Sur la détermination des vitesses d'émission des électrons. — **Backer (A.)**. — *Ann. der Phys.*, 58, (1919) 195. — Longue discussion théorique sur la loi de répartition des vitesses à l'intérieur et à l'extérieur d'un métal. Effet d'une couche double superficielle. Quelques applications à la photoélectricité. L. Bloch.

L'explication des spectres de rayons Röntgen et la constitution des atomes (II). — **Vegard (L.)** [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 121]. — Ce mémoire, qui fait suite aux travaux du même auteur sur les rayons X, traite spécialement du cas où l'émission d'une certaine raie (rayon Röntgen) est regardée comme due au saut de l'électron depuis un certain anneau *secondaire* jusque sur un anneau *primaire*. (V. les mémoires précédents pour la définition de ces anneaux). L'anneau secondaire correspondant à n quanta est voisin de l'anneau primaire de meme rang. L'emploi des anneaux secondaires conduit à une formule de fréquences aussi bonne que la formule utilisée précédemment par M. Vegard pour le calcul des raies K_α, L_α, M_α, et les résultats sont bien meilleurs pour le calcul de K_β, L_3. La formule nouvelle proposée par M. Vegard repose sur les deux hypothèses suivantes :

1° Pendant le processus d'absorption (arrachement d'un électron d'un anneau intérieur), les moments des quantités de mouvement des anneaux extérieurs demeurent invariables;

2° Les variations d'énergie des anneaux intermédiaires traversés par l'électron pendant l'émission contribuent au quantum d'énergie émis.

Ces hypothèses et la formule qu'en déduit M. Vegard paraissent confirmées par deux ordres de faits. D'abord l'ancienne formule, où n'intervenaient que les anneaux primaires, satisfait identiquement aux formules de combinaison de Kossel, c'est-à-dire qu'elle est en désaccord avec l'expérience, tandis que la formule nouvelle donne des écarts par rapport au principe de combinaison qui sont suffisamment compatibles avec l'expérience. De plus, en utilisant la nouvelle formule, M. Vegard calcule moyennant une hypothèse simple les limites d'absorption des spectres de rayons X : dans le cas du fer et du nickel il trouve un résultat bien concordant avec les mesures de Wagner. L. Bloch.

Sur le calcul du nombre des charges ioniques dans les cristaux. — **Wimmer (J.)**. [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 92]. — Quel est le nombre des électrons (et par suite des charges positives) existant dans l'atome d'un cristal. Cette question a été abordée par Born (*Ber. Berlin*, 1918) à l'aide de considérations sur le spectre infra-rouge. Très récemment, Debye et Scherrer (*Phys. Zeitsch.*, 1918) ont donné une méthode expérimentale précise pour résoudre la question au moyen de mesures d'intensité des rayons X. D'autre part, J. Wimmer a fait voir que, pour tout un groupe de cristaux ($NaCl$, KCl, CaF_2, SiO_2), l'influence des périodes infra-rouges sur le spectre visible est la même, soit qu'on attribue ces périodes à la molécule totale prise avec sa valence v ou aux deux radicaux qui la constituent, pris individuellement avec leur valence propre. Ce dernier fait s'exprime par la loi suivante :

$$\frac{v}{Z} \quad \frac{G_1 + G_2}{\sqrt{\quad G_2}},$$

Z désignant le nombre des électrons de la molécule, G_1 et G_2 les poids atomiques des radicaux (ou éléments) qui la constituent. En appliquant la formule qui précède, l'auteur a déterminé les nombres (entiers) Z de charges ioniques appartenant aux cristaux suivants : KCl (1), NaCl (1), CaF_2 (2), SiO_2 (4), $CaCO_3$ (6), KBr (1), KI (1), NaF (1), LiF (1), ZnS (2). Ces nombres sont en bon accord avec ceux qu'on déduit des considérations de Born et des résultats de Debye. Ils s'accordent bien également avec ceux qu'indique la théorie de la dispersion de Drude. Tout porte à croire que la validité des résultats obtenus s'étend à tous les cristaux dont la molécule est diatomique ou se décompose en deux radicaux de valence égale.

L. Bloch.

Sur l'élargissement des raies spectrales. — **Holtsmark (J.)** [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 577]. — Mémoire complet avec calculs détaillés dont les résultats principaux ont déjà paru dans *Phys. Zeitschr.*, **20**, 1919. En voici le résumé :

1° La théorie de Lorentz sur l'amortissement par chocs ne peut pas subsister après les expériences de Fuchtbauer et Hoffmann et n'est pas conciliable avec la théorie moderne de l'émission par quanta. Il semble qu'il faille se rattacher à l'idée de Stark, qui voit dans l'élargissement des raies spectrales un effet du champ électrique des molécules;

2° La théorie mathématique du champ moléculaire est développée dans les trois cas, qui se présentent tous trois en pratique, où les molécules sont soit des ions chargés, soit des doublets, soit des quadruplets (sytèmes sans moment électrique, mais avec moment d'inertie électrique);

3° L'élargissement des raies est proportionnel à la puissance 2/3 de la densité dans le cas des ions, à la puissance 1 ou 4/3 dans le cas des doublets ou des quadruplets;

4° Il est fonction des constantes électriques de l'atome ou de la molécule. On peut déterminer ces constantes quand on connaît la valeur de l'effet Stark pour la raie envisagée. Il est possible de déterminer ainsi les moments électriques moléculaires, et aussi les moments d'inertie qui sont inaccessibles aux autres méthodes;

5° La comparaison de la théorie et de l'expérience conduit à une bonne concordance en ce qui concerne l'hydrogène et l'azote (modèles de Bohr-Sommerfeld). La discussion des mesures de Dempter sur la largeur des raies de l'hydrogène dans l'hélium conduit à une valeur du moment d'inertie électrique de l'hélium qui s'accorde bien avec les valeurs calculées par Bohr.

L. Bloch.

Observation sur l'effet du champ électrique et de la pression sur l'élargissement des raies spectrales. — **Ritter (M.)** [*Ann. der Phys.*, **59** (1919) 170]. — Ce travail est une vérification directe de la théorie émise par Stark et Debye, savoir que la largeur des raies spectrales est due essentiellement à un effet Stark moléculaire, c'est-à-dire à l'action du champ électrique des molécules voisines sur les fréquences propres d'une molécule déterminée.

Le travail a porté sur les raies du zinc, du mercure, du lithium et du calcium.

Pour le zinc, on s'est fondé sur le résultat des mesures de Swain (*Astroph. Journ.*, 1914) qui a déterminé l'effet de pression des raies de la première série secondaire des triplets. Ces raies, sous l'effet de la pression, sont déplacées vers le rouge, d'une quantité qui est la même pour les composantes d'un même triplet, et qui augmente avec le rang du triplet dans la série. M. Ritter a vérifié que, sur ces trois points, il y a identité entre l'effet de pression observé par Swain et l'effet Stark mesuré directement dans un tube à vide. Par effet Stark, les raies du zinc sont déplacées vers le rouge sans élargissement; sous l'action de la pression, qui équivaut à un effet Stark *moyen*, le déplacement se complique d'un élargissement dissymétrique, la raie s'élargissant davantage du côté où a lieu le déplacement. La comparaison quantitative des résultats de Swain avec les mesures de l'auteur montre que le champ moléculaire efficace dans la vapeur de zinc à la pression atmosphérique est d'environ 2080 volts.

Pour le mercure les résultats sont analogues en ce qui concerne les raies de la première série secondaire (λ 2378,39 et λ 2399,81). Il y a encore concordance entre le sens de l'effet de pression et celui de l'effet Stark. Le champ électrique moléculaire est voisin de 5000 volts. La série principale du lithium (raie 3232) se comporte également de la même manière pour l'effet de pression et pour l'effet Stark. Il en est aussi de même pour le calcium (série secondaire des triplets), avec cette différence qu'ici les deux effets sont changés de sens (déplacement et élargissement vers le violet).

En résumé, dans tous les cas étudiés sans exception, il y a parallélisme complet entre l'effet Stark et l'effet de pression, aussi bien pour le sens des effets que pour leur variation d'un terme à l'autre de la série. On peut en conclure que l'élargissement des raies spectrales est bien dû à un effet Stark moléculaire.

L. Bloch.

Théorie électronique du magnétisme et de l'effet Hall. — **Borelius (G.)**. [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 489]. — L'auteur applique les idées qu'il a exposées précédemment sur la conductibilité électrique et thermique au cas du magnétisme et de l'effet Hall. Il arrive à quelques concordances assez satisfaisantes touchant la grandeur et le signe des effets présentés par divers métaux.

L. Bloch.

Le paramagnétisme appliqué à l'étude des sels métalliques. — **M[lle] Feytis** [*Publication de la Soc. de Chimie Physique*, 11 juin 1913]. — Cette conférence est un exposé destiné à vulgariser les idées de M. Weiss auprès du public chimique. L'auteur résume ses recherches personnelles sur le magnétisme des sels doubles et complexes.

L. Bloch.

Influence d'un champ magnétique transversal sur le potentiel explosif. — **Meyer (E.)**. [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 297]. — Travail expérimental détaillé avec courbes représentatives.

L. Bloch.

Radiations

Principe de sélection et loi de déplacement dans les séries spectrales — **Kossel (W.)** et **Sommerfeld (A.)** [*Verh. d. deut. Phys. Ges.* **21** (1919) 240]. — Ce mémoire est une nouvelle adaptation des idées théoriques de Bohr, qui sont aujourd'hui entrées dans le domaine classique de la spectroscopie. On sait que Bohr a établi récemment une loi limitative ou *principe de sélection* qui restreint considérablement les valeurs admissibles pour la quantité Δn (variation du quantum azimutal entre l'état initial et l'état final). Cette quantité ne peut, à proprement parler, prendre que les valeurs ± 1, sous des conditions très générales qui sont réalisées dans la plupart des expériences de spectroscopie. C'est seulement exceptionnellement, par exemple dans des champs électriques

extérieurs très intenses, que Δn peut prendre la valeur 0 (Rubinovicz) ou la valeur 2 (Bohr). Ce principe de sélection résulte nécessairement, d'après Bohr, du seul fait que la théorie des quanta doit s'identifier aux très basses fréquences avec l'électrodynamique classique.

MM. Kossel et Sommerfeld ont eu l'ingénieuse idée de rechercher si la loi de sélection de Bohr ne limite pas le nombre des séries dites de combinaison qu'on peut prévoir d'après la méthode de Ritz. Appelant n le quantum azimutal, n' le quantum radial, et posant $m = n + n'$, ils notent qu'on a pour la 2[e] série secondaire (série nette), la série principale, la 1[re] série secondaire (série diffuse) et la série de Bergmann les valeurs suivantes de n et de m.

Série nette.	$n = 1$	$m = 1, 2, 3 \ldots$
— principale. . .	$n = 2$	$m = 2, 3, 4 \ldots$
— diffuse	$n = 3$	$m = 3, 4, 5 \ldots$
— de Bergmann. .	$n = 4$	$m = 4, 5, 6 \ldots$

Ces nombres, sauf ceux de la première ligne, correspondent aux idées universellement admises aujourd'hui en spectroscopie. Les nombres relatifs à la série nette contiennent une part d'hypothèse que le présent travail paraît confirmer assez bien. Partant alors du résultat de Bohr, que les seules valeurs normalement admissibles pour Δn sont les valeurs ± 1, les auteurs vérifient sans peine que les termes caractéristiques de la série nette (terme s), de la série principale (terme p), de la série diffuse (terme d) et de la série de Bergmann (terme b) s'associent par différence suivant le principe de combinaison de Ritz pour donner le schéma suivant :

	$n = 1$	Terme s	
Série nette ↑			↑ Série principale
	$n = 2$	Terme p	
Série comb. ↑			↑ Série diffuse
	$n = 3$	Terme d	
Série comb. ↑			↑ Série Bergmann
	$n = 4$	Terme b	

Les séries portées sur la droite du tableau correspondent à $\Delta n = +1$, les séries de gauche à $\Delta n = -1$. Le tableau montre que les quatre séries usuelles et les deux séries de combinaisons les plus fréquentes s'obtiennent effectivement au moyen de combinaisons conformes à la loi de sélection de Bohr. Quelques autres séries plus rares, telles que les nouvelles séries de l'hélium découvertes par Stark ou les séries des alcalins de Lenard, correspondent à $\Delta n = 0$ ou $\Delta n = 2$, mais les circonstances mêmes où ces séries s'observent (champs électriques extérieurs intenses) donnent un nouvel appui au principe de sélection de Bohr qui est établi dans le cas de l'atome normal.

MM. Kossel et Sommerfeld développent encore des considérations d'un autre ordre, qui ont déjà été suggérées par Bohr, mais auxquelles ils essayent d'apporter quelques précisions. Il s'agit de la remarque à peu près évidente qu'un atome ayant perdu un électron et transformé en ion positif devient comparable comme structure à l'atome neutre qui le précède immédiatement dans le tableau périodique des éléments. Les deux systèmes ne diffèrent que par la charge positive supplémentaire du premier atome, dont la présence entraîne, comme on sait, le remplacement de la constante de Rydberg N par la valeur 4N. A part cette différence, les spectres des deux systèmes doivent être constitués de façon semblable. Si donc, pour employer le langage ordinaire de la spectroscopie, nous appelons spectre d'arc le spectre d'un atome neutre, spectre d'étincelle celui d'un ion chargé positivement, nous arrivons à cette *loi d'homologie* ou *de déplacement* : le spectre d'étincelle d'un élément est homologue du spectre d'arc de l'élément immédiatement antérieur. Cette loi, qui peut s'énoncer sous une forme rappelant les lois de déplacement en radioactivité, paraît exacte dans un grand nombre de cas : les spectres d'étincelle des alcalins (spectres de Goldstein) rappellent les spectres sans séries des gaz rares ; les spectres de raies simples et de triplets des alcalino-terreux semblent être les spectres d'arc de ces métaux, tandis que leurs spectres de doublets (spectres d'étincelles) seraient semblables aux doublets d'arc des alcalins. MM. Kossel et Sommerfeld ont poussé assez loin ce genre de comparaisons, et un grand nombre des vérifications qu'ils fournissent semblent probantes. De toutes façons, l'hypothèse qu'ils proposent est un fil directeur très précieux qui permettra peut-être de débrouiller un grand nombre des problèmes confus de la spectroscopie.

Léon Bloch.

Sur une modification de la formule du rayonnement de Planck fondée sur l'expérience. — **Nernst (W.) et Wulf (Th.)** [*Verh. d. deut. Phys. Ges.*, **21** (1919) 294]. — Les auteurs se sont livrés à une nouvelle discussion d'ensemble des résultats numériques anciens et modernes sur lesquels est fondée la loi du rayonnement de Planck.

$$(1) \qquad \rho = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C}{e^x - 1}$$

$\left(x = \frac{c}{\lambda T}\right)$. Ils ont cherché à voir si, en utilisant les données les plus précises et les plus certaines, on peut considérer encore aujourd'hui la formule (1) comme pratiquement rigoureuse, ou s'il ne faut pas la modifier au moyen d'un facteur de correction $(1 + \alpha)$. Le nombre α introduit de la sorte n'a pour le moment aucune signification théorique, il mesure empiriquement l'exactitude de la formule de Planck.

Le point de départ du contrôle entrepris par les auteurs de ce Mémoire est le suivant. On admet, ce qui ne paraît pas souffrir de difficultés, l'exactitude rigoureuse de la loi du déplacement de Wien ; on admet aussi la validité des lois du rayonnement de Wien d'une part, de Rayleigh-Jeans d'autre part, pour les valeurs très grandes et très petites de x respectivement. Enfin, et c'est là le point essentiel, on admet comme valeur très probable et très approchée de la constante c le nombre 14 300, exact à un petit nombre de millièmes près. On montre qu'il doit en être ainsi d'après les meilleures mesures du rayonnement faites jusqu'ici, et aussi d'après les mesures entièrement indépendantes de la constante h de Planck et du nombre N d'Avogadro.

En partant de là, MM. Nernst et Wulf montrent qu'il est nécessaire de multiplier le second membre de la formule (1) par un facteur $1 + \alpha$, où le nombre α atteint sa valeur maximum 0,07 au voisinage de $x = 2,5$. Ce facteur diminue très vite avec x, mais décroît très lentement quand x augmente, pour n'atteindre la valeur 0,001 qu'aux environs de $x = 19$.

Les valeurs de α ont été déterminées en très bon accord :

1° Dans la région de $x = 0,2$ à $x = 2,5$ par les isochromates de Kurlbaum et Rubens d'une part, de Lummer et Pringsheim d'autre part.

2° Dans la région du maximum par les isothermes de Lummer et Pringsheim.

3° De $x = 3$ à $x = 10$ par les très nombreuses isochromates et isothermes de Paschen.

4° De $x = 4$ à $x = 18$ par les mesures très variées de Warburg et de ses élèves.

Les valeurs de α obtenues dans ces différentes régions se contrôlent et se raccordent bien entre elles ; elles se

situent sur une courbe bien continue avec maximum très étalé.

La loi du déplacement de Wien devient :

$$c = 4{,}914\ \lambda_m T \text{ au lieu de } c = 4{,}965\ \lambda_m T$$

et la valeur de c déduite des mesures de λ_m devient 14 320 (comme cela doit être) au lieu de 14 470 (manifestement trop fort).

La constante σ de la loi de Stefan devient 6,04 au lieu de 5,74.

Bien entendu, tout ceci repose sur l'exactitude du postulat $c = 14\,300$. Si l'on devait poser $c = 14\,350$, la correction α diminuerait de 25 pour 100, mais cela impliquerait des erreurs systématiques bien improbables dans les mesures de Kurlbaum et Rubens, Lummer et Pringsheim, Millikan. Dès à présent, on peut, avec une grande sécurité, faire usage de la correction $1 + \alpha$ dans les mesures thermométriques de précision faites à l'aide du rayonnement.

Il est évident que le terme correctif proposé par Nernst et Wulf ne pourra être connu avec toute l'exactitude désirable qu'à la suite de nouvelles mesures de N, de h, de σ, comme aussi de mesures précises du rayonnement dans la région $x = 0{,}5$ à $x = 5$. Il ne semble pas que l'introduction de ce terme correctif doive rien changer d'essentiel aux rapports de la formule de Planck et de la théorie des quanta. Les anomalies de la chaleur spécifique de l'hydrogène paraissent s'interpréter assez bien par l'introduction de la correction de Nernst. L. Bloch.

Sur la question de la réflexion totale des rayons X. — Walter (B.) [*Verh. d. deut. Phys. Ges.*, **21** (1919) 347]. — Einstein avait, à propos de certaines radiographies présentant un liseré clair, émis l'hypothèse d'une concentration de rayons X par réflexion totale. M. Walter montre qu'il s'agit probablement d'un effet photographique facile à expliquer.

Production de rayons X sous très haute tension. — Dessauer (E.) et Back (E.) [*Verh. d. deut. Phys. Ges.*, **21** (1919) 168]. — Les auteurs se sont servis du nouveau transformateur étudié par l'un d'entre eux et qui permet, par l'intercalation de circuits intermédiaires entre le primaire et le secondaire, de n'imposer aux isolements que des tensions très inférieures à la tension totale. Ils décrivent en détail leur méthode de mesure du voltage secondaire effectif aux bornes du tube coolidge.

Pour toute une série de voltages très élevés, allant jusqu'à 245 000 volts, ils ont photographié, au moyen d'un spectrographe à cristal, le spectre continu des rayons X correspondant à chaque voltage. On sait que ce spectre se termine brusquement du côté des courtes longueurs d'onde par une limite dont la fréquence ν est reliée au voltage V par la relation d'Einstein $h\nu = eV$. Cette relation a été très bien vérifiée sous 170 000 volts. On trouve $\lambda = 0{,}075$ U. A. au lieu de 0,072 d'après la théorie. La longueur d'onde la plus courte obtenue jusqu'ici pour les rayons Röntgen a été trouvée par Dessauer et Back sous le voltage de 245 000 volts. Elle n'est que de 0,057 U. A. et correspond à des rayons capables de traverser 2 ou 3 cm. de plomb.

Les auteurs ont déterminé le coefficient de diffusion des rayons X très pénétrants ($\lambda = 0{,}15$ U. A.) dans l'aluminium. Ils ont trouvé un coefficient spécifique égal à 0,046 en bon accord avec le résultat d'Ischine sur les rayons X.

Enfin, ils ont pu mettre en évidence par la photographie les raies $K\alpha$ et K_β de l'uranium, dont la position correspond assez bien aux prévisions de la théorie de Sommerfeld. L. Bloch.

Sur la théorie des quanta et la chaleur de rotation de l'hydrogène. — Reiche (F.) [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 657]. — On appelle chaleur de rotation de l'hydrogène gazeux la partie de la chaleur moléculaire qui provient des degrés de liberté de rotation. La chaleur de rotation tombe progressivement à zéro lorsqu'on s'approche du zéro absolu. L'explication de cette anomalie a été suggérée par la théorie des quanta. En fait différents auteurs (Ehrenfest, Holm, Weyssenhoff, Planck, Rotszayn, Epstein, Smekal) ont fondé sur la théorie des quanta, sous la première ou sous la seconde forme que lui a donnée Planck, des calculs qui conduisent pour la chaleur spécifique de l'hydrogène à des courbes plus ou moins comparables à la courbe expérimentale. L'objet de l'auteur est de compléter ces théories en traitant le cas où l'on assimile la molécule d'hydrogène à un doublet rigide possédant deux degrés de liberté.

Appliquant la théorie des quanta sous la forme que lui a donnée Sommerfeld, M. Reiche évite les difficultés inhérentes aux cas de dégénérescence en supposant d'abord que la molécule d'hydrogène est dans un champ, soit magnétique, soit gravifique, qu'il fait tendre ensuite vers 0. Les deux hypothèses conduisent à la même valeur de l'énergie moléculaire en fonction des deux quanta n_1 et n_2, à vrai dire la difficulté véritable réside dans la partie statistique du problème, dans le calcul de l'énergie moyenne, quand n_1 et n_2 prennent toutes les valeurs compatibles avec les conditions du problème. A ce propos, M. Reiche insiste sur les incertitudes et les indéterminations que présente encore la théorie des quanta sous sa forme actuelle. Peut-on admettre pour le nombre n_2 des valeurs négatives, correspondant à des rotations dans le sens négatif? Doit-on simplement doubler le nombre des combinaisons correspondant à n_2 positif! Faut-il exclure certaines combinaisons $n_1\ n_2$ ou leur attribuer un poids moindre qu'aux autres? M. Reiche montre que les différentes façons de procéder conduisent en général à des résultats différents. Dans le cas de la chaleur de rotation de l'hydrogène on trouve, selon l'hypothèse qu'on adopte, une courbe qui coïncide bien avec la courbe expérimentale dans une partie ou une autre de son parcours. Aucune des courbes obtenues par M. Reiche n'est entièrement satisfaisante. L. Bloch.

La confirmation de la théorie atomique de Bohr dans le spectre optique au moyen de recherches sur les chocs non élastiques entre électrons et molécules. — Franck (I.) et Hertz (G.). — [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 172]. — Cet article est un exposé historique suivi d'une bibliographie détaillée, mais non complète. L. B.

Fréquences propres infra-rouges des molécules diatomiques de Bohr et chaleurs spécifiques à haute température. — Laski (G.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 269]. — L'auteur calcule les fréquences vibratoires possibles de deux noyaux atomiques de Bohr l'un par rapport à l'autre, les deux noyaux étant unis de façon à former une molécule au moyen d'un anneau d'électrons équatorial. Il admet que ce sont ces modes vibratoires qui correspondent à des degrés de liberté intramoléculaire apparaissant à haute température et pouvant influencer la chaleur spécifique conformément aux idées d'Einstein.

Il trouve une bonne concordance avec les valeurs expérimentales de la chaleur spécifique de l'hydrogène jusqu'à 2541° en attribuant à la molécule d'hydrogène une période vibratoire de fréquence $2{,}04.10^{14}$, peu différente de celle de $1{,}87.10^{14}$ trouvée par Debye et par Rubinowicz d'après la dispersion optique.

Pour les molécules d'azote et d'oxygène, l'accord avec la chaleur spécifique expérimentale exige des périodes propres dont l'ordre de grandeur est $1,59.10^{14}$ et $1,90.10^{14}$. On n'arrive par le calcul à retrouver des périodes propres convenables qu'en attribuant à l'anneau équatorial, supposé d'ordre 2, un nombre d'électrons égal à 10 (azote) et à 8 (oxygène). Le modèle obtenu de la sorte pour les molécules de l'azote et de l'oxygène concorde beaucoup mieux que le modèle de Sommerfeld avec ce qu'exige la théorie de la dispersion ; il y a une différence beaucoup moindre entre la fréquence de rotation de l'anneau équatorial calculée par la théorie des quanta d'une part, par la théorie de la dispersion d'autre part. L. Bloch.

Sur la théorie des spectres de bandes. — **Heurlinger (T.)** [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 188]. — L'auteur applique la théorie de Schwarzschild au cas où les deux entiers m et m' qui caractérisent dans l'état initial et dans l'état final les quanta de rotation de la molécule sont grands par rapport à la différence $(m - m')$. On sait alors, d'après un théorème général de Bohr, que la fréquence ν s'approche asymptotiquement de la valeur $(m - m')\,\omega$, si ω est la fréquence de rotation moléculaire. Pour que le résultat soit identifiable avec celui de l'électrodynamique classique (Lord Rayleigh), qui prévoit trois fréquences ν, $\nu + \omega$, $\nu - \omega$, il faut que $m - m'$ ne puisse prendre que trois valeurs entières consécutives, ce qui conduit à trois séries de raies que l'auteur assimile aux séries P, Q, R, isolées par lui dans un grand nombre de spectres de bandes. Poursuivant cette assimilation d'un peu plus près, il arrive à retrouver, par des considérations de calcul très simples, quelques résultats qualitatifs assez favorables à sa manière de voir. L. Bloch.

Sur une relation entre la série L des rayons de Röntgen et les poids atomiques. — **Kirchhoff (F.).** [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 211]. — D'après Moseley, les raies de la série K satisfont à la relation suivante : le produit de la fréquence K_α par le nombre $(Z - 1)^2$ (Z désigne le rang de l'élément) est constant et égal à 1200. Dans la série L on n'a point signalé jusqu'ici de relation semblable. M. Kirchhoff croit pouvoir établir la loi $L_\alpha Z^2 = \text{const.} = 12550$. Mais pour obtenir une bonne concordance avec l'expérience, il est obligé de procéder à un regroupement des éléments qui modifie un peu le rang Z tel qu'il est utilisé par Moseley. Ce dernier, que nous désignerons par Z_J, mesure le nombre des charges du noyau. A ce nombre il faut ajouter, si l'on généralise à l'ensemble des éléments les lois de Fajans sur la radioactivité, une correction I égale à 1 ou à 2 qui exprime la formation d'éléments isotopes. Dans ces conditions, en posant $Z = Z_M + I$, on peut établir avec une précision satisfaisante la loi énoncée ci-dessus sur la série L. Réciproquement, cette loi étant admise ainsi que la loi de Moseley sur la série K, on peut déduire de mesures de fréquences des rayons X la valeur du rang Z et du poids atomique A. L. Bloch.

Détermination du coefficient de dispersion des rayons X. — **Holthusen (H.)** [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 5]. — Le coefficient d'absorption global g est la somme du coefficient d'absorption de masse μ et du coefficient de dispersion s. En rapportant chaque fois l'absorption à l'unité de masse on a

$$(1) \qquad \frac{g}{\rho} = \frac{\mu}{\rho} + \frac{s}{\rho}$$

L'auteur fait les deux hypothèses suivantes, bien appuyées par les résultats de Bragg et par ceux de Hull et Rice (*Phys. Rev.*, 1916) :

1° Les coefficients d'absorption de masse $\frac{\mu}{\rho}$ sont proportionnels aux poids atomiques A. — 2° Les coefficients de dispersion $\frac{s}{\rho}$ sont sensiblement les mêmes pour tous les éléments. On tire alors de (1)

$$(2) \qquad \frac{s}{\rho} = \frac{s'}{\rho'} = \frac{\frac{Ag'}{\rho'} - \frac{g}{\rho}}{A - 1}$$

Ce qui permet de connaître le coefficient de dispersion $\frac{s}{\rho}$ par la mesure de l'absorption globale dans deux milieux quand on connaît le poids atomique de ces milieux (rapporté à l'aluminium p. ex.).

Les mesures ont porté sur l'aluminium, l'eau, l'acide azotique, le charbon et la paraffine. Elles ont confirmé la constance approchée de $\frac{s}{\rho} = 0,160$, avec cette indication que l'élément léger H paraît avoir un coefficient de dispersion double de celui des autres atomes.

Le résultat précédent a été contrôlé par des mesures d'absorption globale faites à travers des filtres métalliques « équivalents », c'est-à-dire dont les épaisseurs sont inversement proportionnelles aux coefficients d'absorption μ (cette relation a lieu à la fois pour toutes les longueurs d'onde). On a retrouvé des valeurs de $\frac{s}{\rho}$ variant un peu avec la nature de l'écran et avec la longueur d'onde mais présentant pourtant un maximum pour la longueur d'onde dont le coefficient $\frac{\mu}{\rho}$ pour l'aluminium est égal à 0,6. L'importance de la dispersion par rapport à l'absorption vraie est d'autant plus grande que le poids atomique est plus petit et que les rayons sont plus pénétrants. L. Bloch.

Sur la fréquence des limites d'absorption des rayons Röntgen dans les éléments lourds, principalement dans les terres rares. — **Siegbahn (M.) et Jönsson (E.).** — [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 251]. — Les auteurs ont cherché à voir si les limites nettes des bandes d'absorption des rayons Röntgen sont reliées aux poids atomiques ou aux rangs atomiques par des lois simples comme la loi de Moseley valable pour les raies d'émission (série K).

Ils ont opéré avec un dispositif spectrographique simple et précis, permettant d'utiliser très peu de matière, et convenant très bien à l'étude de l'absorption des terres rares.

Le résultat d'ensemble de leur travail, qui a porté sur les éléments du rang 47 (Ag) au rang 92 (Ur) est la vérification d'une relation linéaire, semblable à la loi de Moseley, entre $\sqrt{\nu}$ et N. Pour les éléments de poids atomique très élevé on trouve un léger écart par rapport à la loi linéaire, écart qui s'explique très bien, comme l'a montré Debye, par la variation de la masse des électrons avec la vitesse.

Incidemment, les mesures de de Broglie, ainsi que celles de Blake et Duane, reçoivent une bonne confirmation d'après les mesures de Siegbahn et Jönsson. L. Bloch.

Le rayonnement visible de la tache focale des tubes à rayons X. — **Lilienfeld (J. E.)** [*Phys.

Zeitschr., **20** (1919) 280]. — L'auteur a observé et photographié le spectre de la lumière grise-bleuâtre émise par l'anticathode au point d'impact des rayons cathodiques dans un tube du genre Coolidge. Il admet qu'il se forme dans l'anticathode une couche double, qui retient les rayons cathodiques secondaires et que les phénomènes de luminescence dont il s'agit prennent naissance dans cette couche. L. Bloch.

Spectres complets de rayons X avec des cristaux. — Seeman (H.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 169]. — Un faisceau plan de rayons X (anticathode de platine) est envoyé normalement sur la face du cube d'un cristal de sel gemme ou sur la face d'un cristal de sucre candi ou de platinocyanure de potassium. Le plan du faisceau est soit parallèle, soit oblique à une des arêtes naturelles du cristal. On obtient des spectrogrammes complets permettant de déterminer immédiatement les caractéristiques des faces de plus grande densité réticulaire et de calculer les constantes réticulaires de ces faces. M. Seeman discute géométriquement la formation des différents spectres obtenus par sa méthode, qui est une combinaison de la méthode des diagrammes ponctuels de Laue-Friedrich avec la méthode de Bragg. L. Bloch.

Limites d'absorption dans le spectre optique. — Holtsmark (G.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 88]. — Dans le domaine des rayons X, on sait que l'absorption se fait par bandes terminées par une arête très nette (limite d'absorption) du côté des grandes longueurs d'onde. Le limite d'absorption paraît coïncider avec la limite de la série d'émission (série K, série L. etc.), à laquelle cette bande est coordonnée. La série K possède une bande d'absorption simple qui lui est coordonnée, la série L possède une bande d'absorption triple (Wagner, *Phys. Zeitschr.*, 1918).

D'après Debye (*Phys. Zeitschr.*, 1917) la limite d'absorption correspond à la fréquence ν dont le quantum $h\nu$ représente l'énergie nécessaire pour arracher et transporter à l'infini un électron constitutif de l'un des anneaux intérieurs de l'atome (anneau K, anneau L, etc.). Il était naturel de rechercher si, dans le spectre visible, l'arrachement d'un électron pris sur un anneau extérieur donne lieu aux mêmes phénomènes, c'est-à-dire s'il existe une bande d'absorption continue commençant brusquement à la limite de la série.

Le premier spectre principal de l'hydrogène a sa limite dans l'ultra-violet de Schumann, ce qui rend les observations difficiles. Mais la série de Balmer, produite par l'arrachement d'un électron de l'anneau de rang 2 et la recombinaison qui s'en suit, a une limite plus accessible, et il semble en effet que certains spectres d'étoiles présentent une absorption continue en relation directe avec l'émission de la série de Balmer (J. Hartmann, *Phys. Zeitschr.*, 1917). Wood a aussi signalé dans le cas du sodium un spectre d'absorption continu en rapport avec l'émission des raies D.

M. Holtsmark a photographié le spectre d'absorption du potassium et du sodium dans les conditions où ces métaux émettent leurs spectres principaux. Il a trouvé, par photométrie faite sur les raies d'absorption, sur leurs intervalles et sur la région d'absorption continue qui prolonge la série, qu'il existe effectivement un spectre d'absorption commençant à la limite de la série. L'analogie trouvée ici entre le spectre optique et le spectre des rayons X ne doit pas faire oublier les grosses différences qui séparent les deux sortes de spectre : en optique, l'absorption a lieu aussi à l'intérieur des raies d'émission, ce qui ne se produit pas avec les rayons X ; ces derniers ont leur origine à l'intérieur de l'atome, tandis que l'émission optique se produit à la périphérie. L. Bloch.

Le spectre de série de l'hélium. — Landé (A.). [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 228]. — L'auteur applique les idées de Bohr et les calculs de Sommerfeld-Debye à un atome dont le noyau central serait entouré à courte distance d'un anneau d'électrons unique, un autre électron isolé (électron extérieur) jouant le rôle d'électron optique, c'est-à-dire de véhicule des raies spectrales. Il admet qu'au premier ordre d'approximation il n'y a pas d'autre influence de l'électron extérieur sur l'anneau intérieur qu'un léger déplacement de cet anneau (apparition d'un doublet électrique). Des calculs assez simples le conduisent alors à une formule spectrale qui redonne pour l'hélium une série voisine de celle de Balmer et se rapprochant quelque peu de la réalité. Il ne s'agit là que d'une tentative qualitative. Signalons que M. Landé adopte un modèle de l'atome d'hélium différent de celui de Bohr. Au lieu de 2 électrons circulant aux extrémités d'un même diamètre sur une circonférence d'ordre 1 (au point de vue des quanta), il préfère admettre deux électrons indépendants, l'un intérieur, l'autre extérieur, circulant chacun sur une circonférence d'ordre 1. L. Bloch.

Sur le spectre du néon. — Meissner (K. W.) [*Ann. der Phys.*, **58** (1919) 333]. — Travail spectroscopique intéressant. L'auteur établit l'existence d'un grand nombre de séries nouvelles du néon. Ces séries sont représentées par des formules du type de Ritz dont M. Meissner fait connaître avec précision les constantes. L. Bloch.

Changements dans la distribution spectrale et affaiblissement de la fluorescence de l'iode sous l'action du champ magnétique. — Steubing (W.). *Ann. der Phys.*, **58** (1919) 55]. — Les effets dont il s'agit ont déjà été brièvement indiqués par l'auteur et étudiés avec détail par Wood (*Phil. Mag.*, 1914). La fluorescence de la vapeur d'iode est réduite de 35 0/0 environ en intensité dans un champ magnétique de 14000 gauss. Dans un champ de 30000 gauss, la diminution est de 90 0/0, et, selon toute vraisemblance, l'iode cesserait totalement d'être fluorescent dans un champ de 50000 unités. L'action du champ magnétique ne peut pas s'expliquer par une modification dans l'absorption de la lumière excitatrice ou de la lumière de fluorescence elle-même. La direction du champ magnétique par rapport au rayon lumineux est indifférente.

Le mécanisme de l'action du champ magnétique demeure inexpliqué. Il ne paraît pas s'agir d'un effet corrélatif du phénomène de Zeeman, mais d'une action amortissante directe du champ magnétique sur les vibrations des électrons qui émettent un spectre de bandes. Cette action est plus marquée sur les longueurs d'onde relativement courtes, elle est aussi d'autant plus forte que les amplitudes d'émission sont elles-mêmes plus notables.

Lorsque le spectre de bandes de l'iode, au lieu d'être émis par fluorescence, est directement excité par la décharge électrique, on peut également le modifier et même l'éteindre complètement au moyen d'un champ magnétique relativement faible. Ce spectre de bandes ne paraît pas susceptible d'exister en présence d'un champ magnétique, et il sera intéressant de rechercher si d'autres spectres de bandes présentent la même propriété. L. Bloch.

Sur la constante de temps de la fluorescence. — Stern (A.) et Volmer (M.). — [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 183]. — Les anciennes méthodes phosphorosco-

piques conduisent à une durée de la fluorescence inférieure à 10^{-4} seconde. Wood, opérant sur la vapeur de mercure, a évalué cette durée à 10^{-5} seconde. La méthode qu'il employait consiste à observer l'élargissement du bord d'un faisceau fluorescent sous l'influence des molécules luminescentes à grande vitesse qui quittent le faisceau pour pénétrer dans la région non éclairée. La vapeur d'iode semble se prêter mieux que la vapeur de mercure à des expériences de ce genre. Les auteurs ont examiné au microscope le bord d'un faisceau fluorescent dans la vapeur d'iode et n'ont observé aucun élargissement quand le parcours moyen des molécules d'iode passait de 0,1 à 0,6 mm, et même au delà. Une durée de fluorescence de 10^{-6} seconde aurait dû être observable, et un calcul simple de théorie cinétique des gaz montre qu'on devait s'attendre précisément à une durée de cet ordre.

Les auteurs cherchent à expliquer le résultat négatif de leur expérience en admettant que les considérations de théorie cinétique des gaz ne sont pas plus applicables ici qu'en optique (théorie de la dispersion). On sait que la théorie de la dispersion fondée sur les chocs moléculaires (Lorentz) ne conduit à un résultat conforme à l'expérience que si l'on admet un nombre de collisions bien supérieur à celui de la théorie cinétique des gaz. En se fondant sur les résultats de Füchtbauer, les auteurs proposent de multiplier par 75 le nombre théorique des collisions dans la vapeur d'iode, ce qui les conduit à une durée de fluorescence de l'ordre de $2,10^{-8}$ seconde, c'est-à-dire de l'ordre de celle qui est prévue par la théorie électromagnétique pour les décréments d'un oscillateur de longueur d'onde 500 $\mu\mu$.

Les auteurs terminent par quelques considérations montrant que l'absorption et la fluorescence sont probablement régies par la loi des quanta plutôt que par les formules continues de la théorie électromagnétique classique.

L. Bloch.

Sur la luminescence des rayons canaux de l'hydrogène. — Hirsch (R. v.). [*Ann. der Phys.*, **59** (1919) 189]. — Discussion polémique avec M. Vegard touchant les changements de couleur des rayons canaux de l'hydrogène dans un champ magnétique. L. B.

Sur la théorie de la triboluminescence. — Imhof (A.). [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 131]. — Courte note polémique concernant les idées sur la triboluminescence exposées dans la *Phys. Zeitschr.* par H. Schmidt, **19** (1918) 390, et par A. Imhof, **18** (1917) 374. L. B.

Scintillation sous l'action des rayons canaux. — Dechend (H.) et Hammer (W.). — [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 234. — Remarque concernant la visibilité des scintillations excitées sur la blende par les rayons canaux. Ces scintillations ne deviennent visibles que lorsque la vitesse des rayons canaux dépasse 3 10^8 cm./sec., c'est-à-dire lorsque l'énergie mise en jeu dépasse le seuil de sensibilité de l'œil d'après v. Kries, savoir 2.10^{-10} erg.

L. Bloch.

Ionisation

Sur l'explication de l'espace obscur de Hittorf. Holm (R.) et Krüger (T.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 1]. — R. Holm a donné dans la *Phys. Zeitsch.*, **16** (1915) 20, une théorie de l'émission lumineuse dans les tubes à vide fondée sur un mécanisme de recombinaison des ions et des électrons : quand cette recombinaison est rendue impossible par l'action d'un champ électrique intense, l'émission lumineuse est arrêtée et il se produit un *espace obscur*.

Le présent trrvail donne quelques observations à l'appui de la théorie de Holm. On est arrivé à créer dans un tube à vide, entre une cathode de Wehnelt et une anode quelconque, une gaine cathodique artificielle et un espace obscur de Hittorf artificiel. Il suffit d'intercaler entre la cathode et l'anode des électrodes supplementaires en toile métallique, entre lesquelles on peut établir des champs électriques d'intensité variables. Les régions de champ suffisamment intense deviennent des espaces obscurs. La photographie des spectres émis dans les différentes régions du tube et la comparaison avec ce qui se passe dans le tube à décharge ordinaire ont permis d'établir avec quelque vraisemblance les points suivants :

Les électrons lents (vitesse inférieure à 18 volts) produisent des ions dont la recombinaison s'accompagne dans H_2 d'une émission bleuâtre (spectre continu), dans N_2 il y a émission des bandes orangées entre 6600 et 5320 A.

Quand la vitesse des électrons est comprise entre 18 et 30 volts, la recombinaison des ions donne dans H_2 le spectre à raies nombreuses, dans N_2 les bandes positives du vert à l'ultra-violet.

La recombinaison des ions et des électrons se fait en deux étapes. Un champ intense (de 50 à 100 volts) suffit à l'empêcher.

Le spectre de Balmer de l'hydrogène et le spectre de bandes négatives de l'azote sont excités par des électrons de plus de 30 (ou 25) volts. Ils ne proviennent pas d'une recombinaison entre ions libres. Ils se produisent surtout sous l'action des rayons canaux rapides. L. Bloch.

Électrisation par pulvérisation des liquides. — Christiansen (C.). [*Ann. der Phys.*, **59** (1919) 95]. — C'est la 4e partie d'un long travail purement expérimental et sans conclusions bien nettes. L. Bloch.

Sur l'électrisation des gaz au contact de liquides isolants et conducteurs. — Coehn (A.) et Moser (H.) [*Ann. der Phys.*, **43** (1914) 1048]. — Les auteurs ont refait un certain nombre d'observations de l'ionisation par barbotage. Ils ont constaté qu'en liqueur acide, le point d'inversion est atteint pour des concentrations beaucoup plus faibles qu'en liqueur neutre ou alcaline. Les diélectriques liquides paraissent donner lieu à une ionisation unipolaire (négative); l'addition d'électrolytes fait apparaître les ions positifs et rend possible le phénomène de l'inversion. Tous ces résultats nous semblent acceptables et s'accordent, au moins qualitativement, avec les observations de Coehn sur les potentiels de contact entre diélectriques liquides. Par contre, nous ne pouvons considérer comme démonstrative la raison invoquée par les auteurs pour affirmer que l'ionisation par barbotage prend naissance par simple contact et sans rupture des surfaces, savoir la déviation d'un filet de bulles gazeuses dans l'eau. Ce phénomène, déjà souvent observé, est d'une nature trop complexe pour permettre à lui seul une conclusion certaine. L. Bloch.

Sur la polarisation dans la décharge de Geissler. — Rumpf (E.) [*Ann. der Phys.*, **59** (1919) 1]. — L'auteur a mis en évidence dans les tubes de Geissler des phénomènes de polarisation analogues à la polarisation électrolytique et qu'il attribue à la formation d'une couche gazeuse cathodique. Les effets sont beaucoup plus notables que dans l'électrolyse, mais disparaissent très vite.

L. Bloch.

Sur l'action actino-diélectrique. — Schmidt (F.) [*Ann. der Phys.*, **44** (1914) 477-495]. — Il s'agit de l'accroissement de conductibilité des sulfures phosphorescents sous l'action de la lumière. Cette action est assez uniformément répartie dans le spectre visible. On a affaire vraisemblablement à un transport d'ions dans la masse de la substance. L. Bloch.

Technique

L'ionomètre et son application à la mesure des rayons du radium et des rayons Röntgen. — Greinacher (H.) [*Physik. Zeitschr.*, **15** (1914) 410-412]. — L'appareil est un électroscope du type Elster et Geitel dans le socle duquel se trouve un condensateur à oxyde d'uranium dont une armature est reliée aux feuilles d'or et l'autre à une pile de 220 volts. Les feuilles se chargent au même potentiel grâce au courant d'ionisation dans le condensateur, et s'il y a un courant de fuite (ionisation à mesurer) la divergence diminue.

Le principe est donc à peu près le même que celui de la méthode de Bronson; on observe une déviation d'équilibre qui est atteinte en une fraction de minute. L'appareil a été perfectionné de façon à permettre l'emploi du courant alternatif pour charger le condensateur. A cet effet deux soupapes électrolytiques sont intercalées dans le circuit. L'appareil peut servir à toutes les mesures d'ionisation (quand celle-ci n'est pas trop faible) et également au dosage des rayons Röntgen. L. Bloch.

Étude d'un galvanomètre à électroaimant et bobine mobile destiné à la mesure des courants alternatifs. — Weibel (E.) [*Bul. of Bur. of Standards*, **14** (1918) 23-58]. — Il s'agit, comme le titre l'indique, d'un galvanomètre du type à circuit mobile, mais dans lequel l'aimant permanent est remplacé par un électroaimant alimenté aussi par le courant à mesurer, condition nécessaire dans le cas des courants alternatifs.

L'auteur étudie très complètement la loi du mouvement de l'équipage mobile dans les divers cas qui peuvent se présenter, il en déduit les relations existant entre les constantes de l'appareil et les conditions d'emploi, ce qui permet de déterminer facilement les caractéristiques d'un tel galvanomètre destiné à un emploi particulier quelconque. On donne ensuite la description et les résultats des essais de quatre instruments sensibles de ce type, qui confirment ce que la théorie permettait d'en attendre. La sensibilité obtenue est de l'ordre des meilleurs galvanomètres à cadre mobile pour courant continu. Aux fréquences élevées (2100 périodes par seconde), la sensibilité subsiste, mais beaucoup de précautions deviennent nécessaires.

L. Brüninghaus.

Sur une nouvelle jauge à vide. — Reiff. (H.-J.). — [*Zeitschr. für Instr.* [**34** (1914) 97-106]. — Cet article contient d'abord un historique des progrès accomplis dans la mesure du vide, depuis l'invention de la jauge dite de Mac-Leod dont le principe est dû à Arago. Les perfectionnements apportés à l'instrument primitif ont porté surtout sur la diminution de l'encombrement total par la substitution d'un réservoir fermé à un réservoir ouvert à l'air libre. On s'est efforcé aussi d'accroître les limites de lecture en utilisant différents tubes capillaires de diamètres inégaux. Enfin on a remplacé dans la partie mobile le caoutchouc par des ajutages rodés permettant des rotations de grande amplitude ou par des spirales de verre mobiles autour d'un pôle. L'appareil le plus perfectionné auquel l'auteur soit arrivé, et dont il donne ici la description détaillée, se caractérise par les données suivantes : 1° la lecture se fait directement sur une échelle millimétrique ajustée au tube d'ascension du mercure; la proportionnalité est donc observée, et la graduation est à sensibilité constante, à la différence de ce qui se passe lorsque la graduation est portée par l'ampoule à compression (graduation parabolique). 2° La même graduation millimétrique peut servir à lire les dixièmes, centièmes, millièmes, dix-millièmes de millimètre grâce au fait que l'ampoule à compression est recourbée horizontalement et porte des repères, tous situés sur la même horizontale, qui correspondent à un rapport de compression 1/10, 1/100, etc. 3° La mise en circuit et hors circuit de la jauge se fait très commodément en faisant basculer d'ensemble la planchette qui porte l'appareil et qui n'est reliée au vide que par un rodage conique.

L. Bloch.

Sur une application de l'électromètre unifilaire à la télégraphie sans fil. — Wolf (T.) [*Phys. Zeitsch.*, **15** (1911) 611-616]. — L'électromètre unifilaire peut se construire maintenant avec des fils de Wollaston en aluminium de 4 μ de diamètre. A tension égale ces fils ont une inertie beaucoup moindre et un amortissement beaucoup plus fort que les fils de platine. Grâce à cette circonstance l'électromètre unifilaire a pu être employé comme récepteur en télégraphie sans fil, où il permet l'enregistrement photographique. Il suffit de le brancher aux bornes d'une capacité mise elle-même en dérivation sur le circuit d'antennne. M. Wolff a pu enregistrer ainsi les signaux horaires de la tour Eiffel à Valkenberg (Hollande). Il a également appliqué sa méthode d'enregistrement à la comparaison précise des horloges entre elles ou des signaux horaires internationaux. Enfin par l'inscription photographique des ondes reçues à travers un détecteur, il a pu obtenir la démonstration expérimentale directe du fait soupçonné depuis longtemps, savoir que la plupart des détecteurs fonctionnent comme accumulateurs d'ondes redressées. Différentes particularités intéressantes ont été observées sur les détecteurs à carbone, à blende, à molybdénite, à silicium. L. Bloch.

Mesures de précision au spectroscope de rayons Röntgen. — Siegbahn (M.) [*Ann. der Phys.*, **59** (1919) 56]. — Description détaillée d'un spectrographe de précision dans le vide pour rayons de Röntgen.

Voici les résultats principaux :

1° Mesure de la longueur d'onde K_α du cuivre :

$$\lambda = (1537,358 \pm 0,033)\ 10^{-11}\ \text{cm}.$$

2° Constante réticulaire du spath rapportée au sel gemme :

d sel gemme $= 2,81400$ U. A.
d spath $= 3,030 \pm 0,001$ U. A.

3° Constante réticulaire du ferrocyanure de potassium :

$$d = 8,408\ 10^{-8}\ \text{cm}.$$

4° Mesures de précision des raies K_α et K_β du cuivre jusqu'au chlore.

5° Structure fine des raies K.

6° Comparaison avec les théories de Sommerfeld, Kroo e Debye. Assez bonne vérification des formules de Kroo.

L. Bloch.

Le Gérant : Pierre Auger. 84016. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

MÉMOIRES ORIGINAUX

L'expérience de Michelson et son interprétation [1]

Par M. Auguste RIGHI

[Université de Bologne, Laboratoire de Physique].

I

1. Introduction. — Jusqu'à présent tous les physiciens ont admis comme exacte la prévision qu'une rotation de 90° donnée à l'appareil de Michelson doit produire un déplacement de franges. Et comme on n'a jamais confirmé cette prévision, on a dû recourir pour rendre compte de ce désaccord soit à la théorie de la Relativité, soit à l'hypothèse de Fitzgérald et Lodge, ou de Lorentz, d'une contraction suivant la direction du mouvement des corps qui se meuvent à travers l'éther.

Le calcul de la différence de phase due au mouvement de translation de la terre a été modifié à diverses reprises.

Soient B_1, B_2 (fig. 1) les deux miroirs, A_0C_0 la lame demi-argentée, sur laquelle le rayon OA_0X tombe à 45°, et donne lieu aux deux rayons A_0B_1 (réfléchi) et A_0B_2 (transmis), et supposons que la terre se déplace suivant OB_2. Le premier de ces rayons, après réflexion sur B_1 et transmission en A_0 a fait, lorsqu'il atteint un point donné, un moins long parcours que le rayon transmis en A_0, puis réfléchi sur B_2 et sur la lame inclinée, lorsqu'il arrive au même point. Car, le miroir B_2 se trouve déplacé jusqu'en B'_2 au moment où il est rencontré par le rayon A_0X, ce qui allonge le parcours, sans qu'il y ait compensation grâce à la circonstance, que la lame A_0C_0 marche à la rencontre de la lumière qu'elle doit réfléchir.

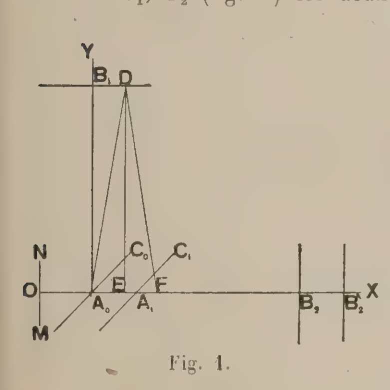


Fig. 1.

Appelant c la vitesse de la lumière, $v = \rho c$ celle de la terre, et posant $l = A_0B_1 = A_0B_2$, la position B'_2 occupée par B_2 au moment où ce miroir réfléchit le rayon OA_0 sera déterminée par l'égalité des temps $A_0B'_2 : c = B_2B'_2 : v$, et la position A_1C_1 occupée par A_0C_0 au moment où cette lame est rencontrée par le rayon marchant vers la gauche sera déterminée par $(A_0B'_2 + B'_2A_1) : c = A_0A_1 : v$. De ces équations on tire, pour le temps employé par la lumière sur le parcours $A_0B'_2A_1$: $2l : (1 - \rho^2)\, c$.

On a tout d'abord supposé que le rayon réfléchi par la lame et par B_1 employait un temps $2l : c$ pour retourner à la lame. Mais cette erreur ne tarda pas à être rectifiée par M. Potier.

En effet, il est clair que le rayon réfléchi par la lame A_0C_0 doit se déplacer en avant (ou dans le sens de la translation) s'il doit vraiment interférer avec le rayon réfléchi en A_1.

On a commencé par supposer, sans aucune justification, que l'angle $B_1A_0D = \varphi$ du rayon réfléchi soit tel, qu'après la nouvelle réflexion en D il arrive en A_1 au même moment où arrive à ce point le rayon $A_0B'_2A_1$. Comme on convient de négliger les puissances de ρ supérieures à la deuxième, cela revient à admettre avec Michelson et Morley, que φ est égal à l'aberration $\rho = v : c$.

Mais on a finalement reconnu que φ est déterminé par le principe de Huyghens. Au lieu de $\varphi = \rho$ on a alors, comme on verra plus bas, $\operatorname{tg} \varphi = \frac{\rho(2-\rho)}{2(1-\rho)}$, c'est-à-dire $\bar{\varphi} = \rho + \frac{\rho^2}{2}$ en négligeant les puissances de ρ supérieures à la seconde [2].

Cela a été reconnu aussi par Michelson et Morley; mais ces auteurs ont continué tout de même à admettre $\varphi = \rho$ [3], bien qu'il ne soit permis de négliger ρ^2.

Avec $\varphi = \rho$ on trouve la valeur $l\rho^2$ pour le retard, produit par la translation terrestre, entre les deux rayons interférents Mais désormais on devra adopter définitivement $\varphi = \rho + \frac{\rho^2}{2}$.

1. Deux Mémoires lus à l'Académie des Sciences de Bologne résumés par l'auteur.

2. Pour plus de clarté dorénavant, je placerai, lorsque cela sera utile, une ligne horizontale sur les quantités évaluées avec l'approximation convenue.

3. *Phil. Mag.*, 24 459.

Il est bon de mettre en relief dès à présent une conséquence importante de l'adoption de cette valeur pour φ. Appelons F le point de A_0X où arrive le rayon A_0DF. Le parcours de ce rayon vaut $2l\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\varphi}$ on encore $(2l+l\rho^2)$. Pendant ce temps, la lame A_0C_0 arrive avec sa vitesse v en un point A_1 tel que $A_0A_1 = v(2l+l\rho^2):c$, c'est-à-dire $\overline{A_0A_1} = 2l\rho$. Ainsi on peut écrire : $A_0F = 2l\ \mathrm{tg}\ \varphi$, ou encore $A_0F = A_0A_1 + l\rho^2$.

On voit ainsi que, au moment où le rayon réfléchi A_0DF coupe OX en F, la lame inclinée n'est pas encore arrivée en F. Les rayons dérivés du rayon OA_0 qui doivent interférer ont donc des chemins séparés, et l'on verra bientôt qu'ils ne sont pas même parallèles entre eux.

Ainsi on ne voit pas tout de suite comment il est possible de calculer la différence de phase, dont on a toujours parlé, entre les faisceaux interférents. C'est là peut-être le motif pour lequel divers physiciens ont modifié successivement la théorie de l'appareil de Michelson.

Un des plus importants des travaux publiés à ce sujet est sans doute celui de Sutherland[1]. Au lieu de suivre les deux faisceaux interférents pendant qu'ils se propagent, on les examine en rebours jusqu'à trouver les deux images conjuguées de la source fournies par les réflexions. Il convient de se servir d'un point lumineux placé au foyer d'une lentille convergente, et considérer comme source l'une quelconque des ondes planes obtenues de cette manière. Maun[2] et Cunningham[3] ont opéré d'une façon analogue.

D'autres remarquables travaux sont celui de Hicks[4], qui ne tarda pas, au moyen d'une publication ultérieure[5], à corriger une faute qui s'était glissée et celui de Michelson et Muller[6]. Je renvoie au Mémoire complet pour quelques observations sur ces travaux. Tous ces auteurs, de même que ceux qui les ont précédés, arrivent à cette conclusion : *on doit observer un déplacement de franges si l'on fait tourner de 90° l'appareil, de manière que la translation ait lieu ou parallèlement ou perpendiculairement au faisceau de la lumière employée pour l'expérience.*

Le résultat auquel j'arrive dans le présent Mémoire est, au contraire, le suivant : *On ne doit pas observer de changement en passant de l'une à l'autre de ces deux orientations principales.*

Mais ce théorème est subordonné à la condition que les deux miroirs de l'appareil soient bien à 90° d'inclinaison réciproque, et que la lame demi-argentée soit exactement à 45°. Si ces conditions ne sont pas remplies, on prévoit des modifications dans le champ d'interférence, que les expériences n'ont jamais montré, à ce qu'on sait. Ainsi le lecteur ne doit pas croire que le théorème que je vais démontrer dispense de la nécessité de recourir ou à la relativité ou à la contraction pour mettre d'accord les faits avec la théorie.

1. *Phil. Mag.*, 45 (1898).
2. *Manual of advanced optics*, Chicago 1902.
3. *The principle of relativity*, et aussi : *The electron theory*. Dans ces deux admirables petits traités s'est glissée une erreur (p. 20 de l'un et de l'autre), car on y admet qu'en changeant de signe à la translation, l'angle φ ne change pas de valeur.
4. *Phil. Mag.*, 9 (1905).
5. *Nature*, February 15, 1912.
6. *Phil. Mag.*, 9, p. 680.

II. Réflexion sur un miroir en mouvement de translation. — Devant déterminer au moyen du principe de Huyghens dans de nombreux cas particuliers la direction du rayon réfléchi, il était commode de préparer dans ce but une formule générale. Voici de quelle manière je l'ai obtenue.

Soit Z_0 (fig. 2) le miroir plan (plus précisément sa

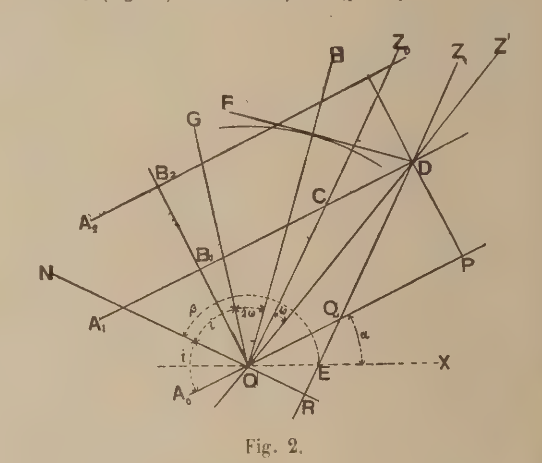


Fig. 2.

trace sur le plan de figure pris de manière à être parallèle au rayon incident et à la direction du mouvement). On définira les directions plus importantes au moyen de l'angle dont il faut tourner de droite à gauche un axe OX pour qu'il arrive à ladite direction. Ainsi, la direction A_0OP du rayon incident sera définie par l'angle $XOP = \alpha$, et celle de la normale ON au miroir (du côté réfléchissant) par l'angle $XON = \beta$.

Soit OB_1B_2 une onde incidente qui touche le miroir en O. Le point B_1 arriverait à toucher le miroir en C si celui-ci ne se déplaçait pas; mais par hypothèse il se déplace avec la vitesse v dans la direction OX et le point O se trouve en E au moment où le point B_1 de l'onde atteint en D le miroir dans sa nouvelle position EZ_1. On a évidemment : $OE : v = B_1D : c$.

Imaginons à présent une sphère de centre O et de rayon B_1D, et le plan DF tangent à cette sphère et passant par D. En vertu du principe de Huyghens, ce plan sera une des ondes réfléchies, et la droite OH perpendiculaire à DF sera le rayon réfléchi. On voit ainsi, ce que l'on sait déjà, que le miroir en mouvement se comporte comme un miroir fixe ODZ' incliné par rapport à OZ_0 d'un certain angle que nous désignerons par ω.

Si le miroir était immobile, le rayon réfléchi serait OG (étant NOG = A_0ON), et en vertu d'une propriété bien connue, on voit, que l'angle GOH, déviation du rayon réfléchi produite par la translation du miroir, vaut 2ω.

Des considérations géométriques très simples sur la figure (voir le Mémoire complet) conduisent à la relation suivante :

$$(1) \qquad \operatorname{tg}\omega = \frac{\rho\cos\beta\sin(\alpha-\beta)}{1-\rho\cos\beta\cos(\alpha-\beta)},$$

Par cette formule on voit d'abord que si l'on change le signe de v (et par conséquent de ρ), l'angle ω change de signe et de valeur absolue; d'où la conséquence, signalée plus haut, que les deux rayons dans lesquels l'appareil de Michelson dédouble un rayon incident n'en sortent pas parallèles entre eux.

On peut mettre la formule (1) sous une forme plus symétrique, mais moins commode :

$$(2) \qquad \operatorname{tg}\frac{i'}{2}(1+\rho\cos\beta) = \operatorname{tg}\frac{i}{2}(1-\rho\cos\beta),$$

dans laquelle i et $i' = i \pm 2\omega$ sont les angles d'incidence et de réflexion. Pour décider sur le signe à donner à ω on a la règle suivante. Si la face du miroir qui précède l'autre pendant le mouvement est celle sur laquelle a lieu la réflexion, l'angle de réflexion est plus petit que l'angle d'incidence.

III. Translation parallèle au faisceau incident. — Soit MN une onde plane (fig. 1) qui marche dans la direction OX. Il s'agit de déterminer ses deux images virtuelles, la première produite par les réflexions sur A_0C_0, puis sur B_1; la deuxième produite par les réflexions d'abord sur B_2, puis sur A_0C_0. Ces deux images seront les sources conjuguées donnant lieu au phénomène d'interférence.

Il faudra faire les calculs deux fois. Une première fois dans l'hypothèse que l'appareil, à cause de la translation terrestre se déplace suivant A_0X, et le présent paragraphe est dédié à ce cas; l'autre fois en supposant que le déplacement ait lieu perpendiculairement à A_0X, et cela se fera dans le paragraphe suivant IV. On aura alors tout ce qu'il faut pour reconnaitre quel changement peut produire le déplacement de 90° donné à l'appareil.

Je ne donnerai ici que quelques indications utiles à ceux qui voudraient vérifier mes résultats, et je renvoie pour les détails au Mémoire complet.

Considérons en premier lieu le faisceau qui se réfléchit sur la lame A_0C_0, déplacée jusqu'à A_1C_1 (fig. 3) pendant que la lumière parcourt OA_1. On a $OA_1 : c = A_0A_1 : v$, et posant $OA_0 = a$, $A_0A_1 = a\rho : (1-\rho)$, et aussi $OA_1 = a : (1-\rho)$.

S'il n'y avait pas translation au rayon incident OA_1 correspondrait un rayon réfléchi parallèle à A_0B_1. Mais à cause de son mouvement, le réflecteur se comporte comme s'il était immobile et incliné suivant A_1C', l'angle $CA_1C' = \omega_1$, ω_1 étant la valeur fournie par la formule (1) lorsqu'on pose $\alpha = 0$,

$$\beta = 45^\circ + 90^\circ,$$

c'est-à dire :

$$\operatorname{tg}\omega_1 = \rho : (2-\rho).$$

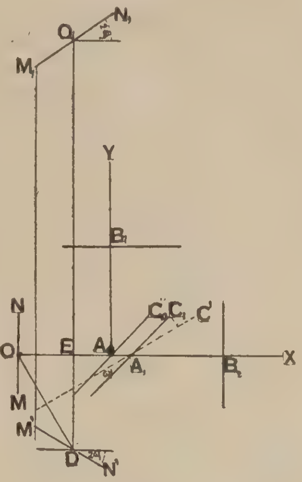


Fig. 3.

L'image du *centre* O (point où MN est rencontrée par A_0X) de l'onde-source, se fera donc dans le point D, symétrique de O par rapport au plan A_1C'.

Lors de la nouvelle réflexion sur B_1 il faudra encore appliquer la formule (1). Mais, comme on a ici $\beta = -90^\circ$; on trouve $\omega = 0$, c'est-à-dire que le déplacement de l'appareil n'influe pas dans la réflexion sur B_1. L'image finale de O se trouvera donc en O_1, point symétrique à D par rapport au plan B_1.

De la figure on déduit immédiatement :
$OD = 2\,OA_1 \sin(45^\circ - \omega_1)$, $OE = OD \sin(45^\circ - \omega_1)$,
$DE = OD \cos(45^\circ - \omega_1)$,
et posant $l = A_0B_1 = A_0B_2$,

$$EO_1 = 2l + ED.$$

Comme MN n'est qu'une quelconque des ondes incidentes, on peut, pour simplifier, la supposer passant par A_0, ce qui revient à poser $a = 0$. On a alors

$$(3) \qquad x_1 = 0,\ y_1 = 2l,$$

x_1 et y_1 étant les coordonnées de O_1 par rapport aux axes A_0X, A_0Y.

En outre, prenant un plan M'N' symétrique de MN par rapport à A_1C', puis M_1N_1 passant par O_1 et symétrique de M'N' par rapport à B_1, le plan M_1N_1 sera l'image virtuelle du plan MN produite par les deux réflexions. Il est facile de constater que l'angle de M_1N_1 avec A_0X est égal à $2\omega_1$. En l'appelant φ_1 et négligeant les puissances de ρ supérieures à la deuxième on trouve

$$(4) \qquad \bar{\varphi}_1 = \rho + \frac{\rho^2}{2}.$$

Les (3) et (4) déterminent complètement l'image virtuelle M_1N_1; et on peut dire que le faisceau réfléchi par la lame inclinée, puis par le miroir B, consiste en ondes parallèles à M_1N_1 se propageant vers l'observateur qui reçoit la lumière émergeant de l'appareil.

Passons au deuxième faisceau. L'onde MN (fig. 4) traverse la lame inclinée A_0C_0 et va se réfléchir sur le miroir B_2 qu'elle atteint lorsque celui-ci se trouve en B'_2. Cette place est déterminée par l'égalité des temps de parcours $OB'_2 : c = B_2B'_2 : v$, d'où :

$$B_2B'_2 = \rho\,(a + l) : (1 - \rho),\quad OB'_2 = (a + l) : (1 - \rho).$$

Pendant que B_2 va de B_2 en B'_2, la lame A_0C_0 va de

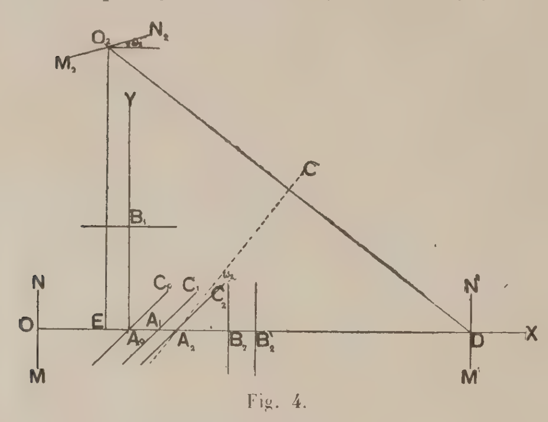


Fig. 4.

A_0C_0 à A_1C_1, étant $A_0A_1 = B_2B'_2$, mais elle se déplace ultérieurement jusqu'à A_2C_2 pendant que le faisceau réfléchi en B'_2 rebrousse chemin jusqu'à rencontrer la lame. On aura $B'_2A_2 : c = A_1A_2 : v$, d'où :

$$A_1A_2 = l\rho : (1 + \rho),\quad A_2B'_2 = l : (1 + \rho).$$

De ces équations on tire la suivante dont on va avoir besoin bientôt :

$$OB'_2 = (a + l) : (1 - \rho).$$

Cela posé on va déterminer l'image de MN.

La translation ne modifie pas la réflexion sur B'_2, car pour $\alpha = 0$, $\beta = -180^0$ on a $\omega = 0$. Si donc on prend $B'_2D = OB'_2$ le point D sera l'image de O et M'N' celle de MN. Mais le mouvement modifie la réflexion sur la lame inclinée. Ici, en effet, on a $\alpha = -180^0$, $\beta = -45^0$, et la formule (1) donne pour ω une valeur ω_2 qui est

$$\operatorname{tg} \omega_2 = \rho : (2 + \rho).$$

Imaginons donc un plan A_2C' incliné sur A_2C, comme le montre la figure d'un angle ω_2. Le point O_2 symétrique de D par rapport à ce plan est l'image finale cherchée de O.

Considérant dans la figure 4 le triangle $B_2C'D$, puis e triangle DO_2E, et observant que de la valeur de OB'_2 écrite plus haut on peut tirer

$$A_2D = (2l + a + a\rho) : (1 - \rho^2),$$

on calcule facilement OE et EO_2. Si à ce moment on pose comme précédemment $a = 0$, OE_1 et EO_2 deviennent les coordonnées x_2, y_2 de O_2 par rapport aux axes A_0X, A_0Y, et l'on trouve ainsi :

$$x_2 = 2l\rho^2 : (2 - \rho^2 - \rho^3),\quad y_2 = 4l : (2 - \rho^2 - \rho^3),$$

ou enfin, négligeant les puissances de ρ supérieures à la deuxième :

$$(5)\qquad \overline{x_2} = l\rho^2,\quad \overline{y_2} = 2l + l\rho^2.$$

Et, comme on voit facilement, l'image virtuelle M_2N_2 étant inclinée de $2\omega_2$ par rapport à A_0X, nous écrirons $\varphi_2 = 2\omega_2$, et dans les limites admises d'approximation :

$$(6)\qquad \overline{\varphi_2} = \rho - \frac{\rho^2}{2}.$$

Ces formules (5) et (6) font connaître le train d'ondes, lesquelles se propageant perpendiculairement à M_2N_2, vont interférer avec les ondes déterminées par les formules (3) et (4).

Pour rendre compte de cette interférence, il est bon d'employer la figure 5, dans laquelle M_1N_1, M_2N_2 sont les sources conjuguées, images de MN fournies par l'appareil.

Traçons la droite L_1 bissectrice de l'angle compris entre M_1N_1 et A_0X, et la droite L_2 bissectrice de l'angle formé par M_2N_2 et le même axe A_0X, et considérons ces droites comme les traces sur le plan de figure des deux faces d'une lame transparente S, dont on a ombré la section dans le dessin pour la faire mieux ressortir. Les plans M_1N_1, M_2N_2 peuvent alors être considérés comme images du plan A_0X produites par réflexion sur les deux faces de la lame S. Le phéno-

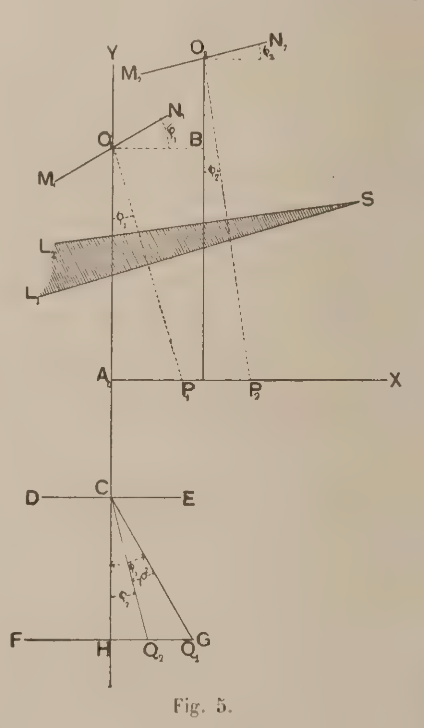


Fig. 5.

mène optique qui apparait à l'observation est donc identique à l'interférence due à une lame mince S, qu'on pourra appeler *lame équivalente*.

Naturellement on néglige les réfractions que produirait une lame réelle S. Il faut observer aussi que

deux points l'un pris sur M_1N_1, l'autre sur M_2N_2, qui, correspondent à un même point du plan MN, par exemple O_1 et O_2, ne sont pas images réfléchies par S d'un même point de A_0X. Mais cela n'oblige pas à considérer des franges *localisées*, vu que les divers points de la source MN ont même phase.

Généralement on observe le phénomène optique donné par l'appareil de Michelson en recevant les deux faisceaux interférents dans une lunette, dont l'axe pourra rester dirigé suivant A_0Y, vu la petitesse de l'effet dû à la translation.

Soit DE l'objectif de la lunette, FG son plan focal. Si l'on trace CQ_1 et CQ_2 perpendiculaires à M_1N_1 et M_2N_2, les points Q_1 et Q_2 seront les deux sources conjuguées produisant les franges d'interférence sur le trajet des deux faisceaux qui, après avoir formé les foyers Q_1 et Q_2, divergent et se superposent partiellement. Si au lieu d'un point lumineux on utilise une source linéaire parallèle aux réflecteurs, Q_1 et Q_2 seront tout à fait semblables aux deux sources conjuguées fournies par les miroirs de Fresnel ou d'autres appareils connus.

Mais dans le cas actuel, les deux sources conjuguées, auxquelles on peut attribuer les franges, ne sont pas symétriques par rapport au centre du champ. En outre, la différence de phase entre les rayons partant de Q_1 et Q_2 et se rencontrant en un point donné, n'est pas due seulement (comme dans les cas ordinaires) à la différence des distances dudit point aux points Q_1 et Q_2, mais aussi à une différence de phase existant entre les vibrations de O_1 et O_2. Elle provient du fait, que le plan M_2N_2 est plus éloigné que M_1N_1 de l'observateur. Cette différence de marche, dans l'approximation admise, est égale à $y_2 - y_1 = l\rho^2$.

IV. Translation transversale au faisceau de lumière incident. — On doit à présent déterminer les images de l'onde MN (fig. 1) prise comme source, en supposant que la translation de l'appareil ait lieu, par exemple, dans la direction YA_0 (fig. 6).

La portion de lumière qui se réfléchit d'abord sur A_0C_0 puis sur B_1 donnera une image de MON (fig. 6) qu'on désignera par $M_3O_3N_3$, et que nous allons déterminer.

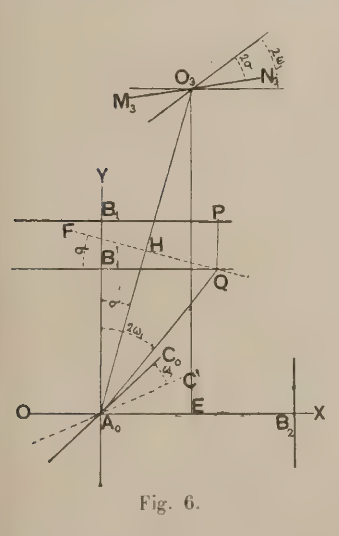


Fig. 6.

La réflexion a lieu sur A_0C_0 comme si cette lame était immobile, mais inclinée en A_0C' d'un angle $C_0A_0C' = \omega_5$ qu'on calcule en posant dans la formule (1) $\alpha = 90^0$, $\beta = 180^0 + 45^0$, en mesurant toujours ces angles à partir de la direction de la translation, qui est ici la direction YA_0. On trouve que cet angle est égal à ω_1, c'est-à-dire $\operatorname{tg}\omega_5 = \rho : (2-\rho)$. Ainsi, le rayon réfléchi par $A_0C'_0$, qui prendrait la direction A_0B_1 s'il n'y avait pas translation, prend au contraire la direction A_0Q telle, que l'angle $B_1A_0D = 2\omega_5 = 2\omega_1$.

Lors de la deuxième réflexion, à la différence des cas précédents et du cas suivant, il faut encore avoir recours à la formule (1), ce qui n'aurait pas lieu si le rayon réfléchi par la lame était encore A_0B_1. En outre, le rayon A_0Q rencontre le miroir Q, lorsque celui-ci s'est déplacé jusqu'en B'_1, et l'on a $B_1B'_1 : v = A_0Q : c$. On suppose pour abréger $a = 0$ dès à présent.

La réflexion de A_0Q sur B'_1 aura lieu, comme si ce miroir était immobile, mais incliné suivant FQ d'un angle $FQB'_1 = \sigma$, qui sera la valeur de ω donnée par la formule (1) en y introduisant les valeurs $\alpha = 180^0 - 2\omega_1$, $\beta = 0$. On trouve $\operatorname{tg}\sigma = \dfrac{\rho^2(2-\rho)}{2-\rho^2}$.

Pour déterminer l'image finale O_3 de O (ou même de A_0, puisqu'on a déjà posé $a = 0$), on n'aura qu'à abaisser A_0H perpendiculaire à FQ et prendre $HO_3 = A_0H$.

D'une manière semblable à celle employée précédemment, on pourra calculer les coordonnées x_3, y_3 de O_3 par rapport aux axes A_0X, A_0Y, et l'angle φ_3 de M_3N_3 avec A_0X_0, qu'on voit facilement être égal à $2\omega_1 - 2\sigma$. On arrive aux valeurs suivantes :

$$(7) \qquad \overline{x_3} = 2l\rho^2, \qquad \overline{y_3} = 2l(1 - \rho + \rho^2);$$

$$(8) \qquad \overline{\varphi_3} = \rho - \frac{5}{2}\rho^2.$$

Passons enfin au faisceau, qui se réfléchit d'abord sur B_2 (fig. 7), puis sur la lame inclinée.

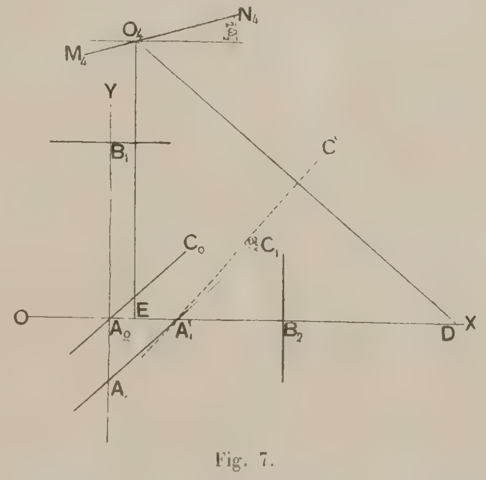


Fig. 7.

Comme la première réflexion a lieu sur un miroir B_2 qui se déplace parallèlement à sa surface, ce mouvement n'influe pas sur le phénomène. Si donc on prend $B_2D = A_0B_2$, D sera l'image de O parvenu en A_0 (c'est-à-dire avec $a = 0$).

Le rayon réfléchi par B_2 rencontrera la lame inclinée, lorsque celle-ci est parvenue en A_1C_1 pourvu que l'on ait $A_0A_1 : v = B_1A'_1 : c$; et comme $A_0A_1 = A_0A'_1$ on en déduit $A_0A_1 = 2l\rho : (1+\rho)$, et aussi $A'_1D = 2l : (1+\rho)$.

Mais à cause de la translation, la réflexion sur A_1C_1 a lieu comme si cette lame était immobile et inclinée d'un angle $C'A'_1C_1$, qu'on calculera au moyen de la (1) en y posant $\alpha = 270^0$ et $\beta = -45^0$. On trouve la même valeur indiquée précédemment pour ω_2. On n'a plus qu'à abaisser de D la perpendiculaire sur A_1C' et à en doubler la longueur pour trouver l'image finale O_4, et conduire par ce point M_4N_4 inclinée de $\varphi_4 = 2\omega_2$ par rapport à A_0X, pour obtenir l'image de MN.

Considérant les triangles $A'_1C'D$, O_4ED, qui ont en D un angle égal à $45^0 - \omega_2$ on calculera facilement les coordonnées de O_4, qui avec l'approximation adoptée sont

$$(9) \qquad \overline{x_4} = l\rho^2, \qquad \overline{y_4} = 2l\left(1 - \rho + \frac{\rho^2}{2}\right);$$

et pour l'angle φ_4 :

$$(10) \qquad \varphi_4 = \rho - \frac{\rho^2}{2}.$$

V. Comparaison entre les cas des deux § précédents. — Pour se rendre compte des changements, s'il y en a, qui ont lieu en passant de l'une à l'autre des deux orientations principales au moyen d'une rotation de 90^0 donnée à l'appareil, il suffit de reconnaître quels changements se produisent lorsque dans la figure 5 on place M_3N_3, M_4N_4 à la place de M_1N_1, M_2N_2.

Il convient de supposer d'abord que les axes A_0X, A_0Y soient déplacés parallèlement à eux-mêmes, le premier en bas de la quantité $2l\rho - l\rho^2$, l'autre vers la droite de la quantité $l\rho^2$. Appelant x'_3, y'_3, x'_4, y'_4 les coordonnées de O_3 et O_4 par rapport aux axes ainsi deplacés on voit qu'en vertu des (5), (7), (5) et (9) on a :

$$x'_3 = x_2, \quad y'_3 = y_2, \; x'_4 = x_1 \quad y'_4 = y_1.$$

Comme les déplacements supposés ne modifient pas le phénomène d'interférence, on peut écrire dans la figure 5 O_3 à la place de O_2 et O_4 à la place de O_1.

Mais les images M_3N_3, M_4N_4 ne vont pas prendre tout simplement les places de M_2N_2, M_1N_1, parce que φ_3 n'est pas égal à φ_2, ni φ_4 à φ_1. Toutefois on a :

$$\varphi_4 - \varphi_3 = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{1}{2}\rho^2.$$

Il en résulte que les droites, qu'on appellera L_4, L_3, qui dans la figure relative au cas § IV sont les analogues des droites L_1 et L_2 de la figure 5 relative au cas § III, ne vont pas se superposer à celles-ci, bien que l'angle compris entre L_4 et L_3, qui est $\varphi_4 - \varphi_3 = \frac{1}{2}$ soit égal à l'angle $\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{1}{2}\rho^2$ compris entre L_1 et L_2. La lame *équivalente* est donc la même dans les deux cas; seulement elle est tournée d'un petit angle $\frac{1}{2}\rho^2$ *indépendant de l* en passant de l'un à l'autre, ce que ne modifie pas le phénomène optique.

On peut donc conclure *qu'on n'a pas de déplacement de franges en passant de l'une à l'autre des deux orientations principales.*

Comme cet énoncé constitue le résultat principal de ma recherche, il n'est pas superflu d'en présenter la démonstration sous une autre forme, en prenant en considération les images Q_1 et Q_2 au lieu de la lame équivalente S.

Lorsqu'on note les modifications qui ont lieu dans la figure 5 en la supposant relative, non plus au cas du § III, mais à celui du § IV, on constate, qu'étant $\varphi_4 = \varphi_2$ le point Q_4 prend la place de Q_2, tandis que Q_3 va se placer entre Q_4 et H. Toutefois la distance Q_3Q_4 reste sensiblement égale à la distance Q_2Q_1, de manière que, à part le petit déplacement commun dans les sens GH, les images conjuguées Q_3Q_4 ne sont que Q_1Q_2 changées de place.

L'effet de ce changement de place mutuel serait naturellement un déplacement des franges d'interférence. Mais il y a compensation avec l'effet d'un autre changement, et c'est que le retard $l\rho^2$ appartenant dans le cas § III à l'image de droite Q_1 appartient dans le cas § IV à l'image de gauche Q_3.

VI. Translation à 45° sur la direction de la lumière. — Il me paraît probable que si dans l'emploi de l'appareil de Michelson on a adopté la méthode de la rotation de 90^0, cela a été pour chercher à s'affranchir de la difficulté de s'assurer que les trois réflecteurs aient rigoureusement les orientations requises. De là, naît naturellement le désir de connaître ce qui a lieu, lorsque la direction de la translation est quelconque. J'indiquerai dans le présent § les résultats qu'on obtient par des calculs non moins simples que ceux que j'ai exposés jusqu'ici, lorsque :

1° La translation a lieu parallèlement à la lame demi-argentée;

2° La translation a lieu perpendiculairement à cette lame. Pour le premier cas, adoptons les indices 5 et 6. On trouve pour l'image $M_5O_5N_5$ de MON :

$$\overline{x_5} = o, \quad \overline{y_5} = 2l\left(1 + \frac{\rho}{\sqrt{2}} + \frac{\rho^2}{2}\right), \quad \overline{\varphi_5} = 0;$$

et pour l'image $M_6O_6N_6$:

$$\overline{x_6} = o, \quad \overline{y_6} = \overline{y_5}, \quad \overline{\varphi_6} = 0.$$

On en conclut qu'en dehors d'une légère variation de phase, le résultat est le même que sans translation.

Pour le deuxième cas (translation perpendiculaire

à la précédente), la conclusion reste essentiellement la même.

Ainsi, pendant une rotation complète de l'appareil on trouve quatre orientations, celles pour lesquelles la translation est dirigée à 45° par rapport à la lumière incidente, pour lesquelles la translation de la terre n'a pas d'effet. Dans les quatre azimuts à 45° avec ceux-là (c'est-à-dire dans les orientations principales) on a un effet différent, mais égal pour toutes les quatre.

VII. Translation dans une direction quelconque. — Ce qu'il y a de commun pour les orientations principales et pour celles à 45° avec celles-ci, c'est qu'une rotation de 90° donnée à l'appareil ne produit aucun changement dans le phénomène optique. Il était naturel d'en induire que cette propriété est plus générale encore, et se vérifie pour toute direction du mouvement de translation. C'est ce qui a lieu effectivement, et je l'ai démontré par des calculs analogues quoique moins simples que les précédents, et dont je ne donnerai ici que quelques indications sommaires.

J'ai commencé par modifier la formule (1) et l'adapter au cas où la translation a lieu suivant une direction faisant un angle δ avec l'axe à partir duquel on évalue les angles. La formule devient :

$$\operatorname{tg} \omega = \frac{\rho \cos(\beta - \delta) \sin(\alpha - \beta)}{1 - \rho \cos(\beta - \delta) \cos(\alpha - \beta)}.$$

Je désigne par X_1, Y_1, les coordonnées du point O_1, image du point O (fig. 1), formée par les réflexions sur A_0C_0, puis sur B_1, par M_1N_1, l'image de l'onde-source MN et par Φ_1 l'angle de M_1N_1 avec A_0X. Je représente avec les indices 2 les quantités analogues relatives au faisceau réfléchi par B_2, puis par A_0C_ζ. On trouve :

$$X_1 = 2l\rho^2 \sin\delta (\sin\delta - \cos\delta),$$
$$Y_1 = 2l(1 + \rho \sin\delta + \rho^2 \sin^2\delta),$$
$$\Phi_1 = (\cos\delta - \sin\delta)\left[\rho + \frac{\rho^2}{2}(3 \sin\delta + \cos\delta)\right]$$

$$X_2 = l\rho^2 (1 - \sin 2\delta), \qquad Y_2 = 2l\left(1 + \rho \sin\delta + \frac{1}{2}\rho^2\right),$$
$$\Phi_2 = \rho(\cos\delta - \sin\delta) - \frac{\rho^2}{2}(1 - \sin 2\delta).$$

On vérifie, qu'en posant $\delta = 0$, ou 90°, ou 45°, 135°... on peut déduire de ces formules celles qu'on a établies dans les paragraphes précédents.

On déduit des formules précédentes :

$$Y_2 - Y_1 = l\rho^2 \cos 2\delta, \qquad \Phi_1 - \Phi_2 = \rho^2 \cos 2\delta$$

Cela posé, on pourra utiliser encore la fig. 5 de la manière même que dans le § V. Supposons pour le moment qu'elle représente l'état des choses avant qu'on effectue la rotation de 90° de l'appareil. Après celle-ci les nouvelles valeurs de Y_1, Φ_1..., que nous représenterons par Y_1', Φ_1'... s'obtiendront en changeant δ en $\delta \pm 90°$. On aura :

$$Y_2' - Y_1' = -l\rho^2 \cos 2\delta, \quad \Phi_1' - \Phi_2' = -\rho^2 \cos 2\delta.$$

En passant d'un cas à l'autre, Q_1 passera à la gauche de Q_2, ce qui aurait pour conséquence un déplacement des franges; mais cet effet est exactement compensé par le changement de signe de la différence de phase entre les deux images conjuguées Q_1 et Q_2.

Ainsi, quelle que soit la direction de la translation, une rotation de 90° donnée à l'appareil ne produit aucun changement.

VIII. Considérations finales. — En résumé, si l'on fait tourner peu à peu l'appareil de Michelson de manière que l'angle δ, qui définit la direction suivant laquelle il est entraîné par la translation terrestre, prenne toutes les valeurs de 0° à 360°, on doit observer ce qui suit.

Dans les deux azimuths pour lesquels la translation a lieu à 45° de la direction du faisceau lumineux qui entre dans l'appareil, on ne verra rien de différent de ce qu'on verrait si la terre était immobile. Mais pour toute autre valeur de δ le phénomène optique changera avec δ, sauf à voir se reproduire le même aspect pour tout couple d'azimuths orthogonaux.

Or, on a déduit des expériences faites avec ledit appareil, même de celles qui paraissent être les plus sûres, que rien ne change pendant la rotation. Le désaccord signalé par Michelson existe donc toujours, ce qui conduit à admettre une des hypothèses proposées dans ce but.

Mais on se tromperait en croyant que de l'invariabilité du phénomène optique, en passant de l'une à l'autre des deux orientations principales ($\delta = 0$ et $\delta = 90°$), on puisse conclure à la non-existence de la contraction de Lorentz.

En effet, laissant telles quelles les équations (3) et (9), changeons l en $l \cdot \sqrt{1 - \rho^2}$ dans (5) et (7). On obtient ainsi le système suivant :

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= 0 \\ \overline{y_1} &= 2l \end{aligned}\right\} (3)$$
$$\left.\begin{aligned} \overline{x_3} &= 2l\rho \\ \overline{y_3} &= 2l\left(1 - \rho + \frac{\rho^2}{2}\right) \end{aligned}\right\} (7)$$
$$\left.\begin{aligned} \overline{x_2} &= l\rho^2 \\ \overline{y_2} &= 2l \end{aligned}\right\} (5')$$
$$\left.\begin{aligned} \overline{x_4} &= l\rho^2 \\ \overline{y_4} &= 2l\left(1 - \rho + \frac{\rho^2}{2}\right) \end{aligned}\right\} (9)$$

Les considérations usuelles faites à l'aide de la

fig. 5 conduisent, au moyen de ces formules, à la même conclusion à laquelle on arrive par les formules non modifiées. Seulement avec celles-ci la différence de phase entre Q_1 et Q_2 correspondant à la différence de chemin $l\rho^2$ disparaît.

Dans la réalisation pratique de l'expérience de Michelson, l'inclinaison réciproque des deux miroirs ne sera pas en général rigoureusement égale à 90°, ni exactement 45°, celles de la lame demi-argentée avec les miroirs. On cherche même que ces conditions théoriques ne soient pas remplies d'une manière parfaite. Autrement, il en résulterait des franges d'interférence trop larges et à dégradation très lente, et par conséquent elles se prêteraient mal aux mesures.

De là l'opportunité d'étudier de quelle manière les phénomènes restent modifiés. Cette étude est exposée dans un deuxième Mémoire.

II

I. Introduction. — Dans un Mémoire précédent de même titre j'ai démontré fausse la prévision, considérée par tout le monde jusqu'ici exacte, d'un déplacement de franges causé par la translation terrestre, lorsqu'on fait tourner de 90° l'appareil de Michelson.

Malgré cela, la nécessité existe toujours d'admettre, pour rendre compte des faits, ou la théorie de la relativité ou l'hypothèse de la contraction des corps dans le sens de leur mouvement, ou éventuellement quelque autre conception nouvelle, comme par exemple celle qui vient d'être proposée par M. Birkeland[1].

Mais ma démonstration suppose que les trois réflecteurs de l'appareil de Michelson soient orientés d'une manière parfaite, ce qui n'a pas lieu généralement. Ainsi il y a intérêt à se rendre compte de ce qui a lieu lorsque les angles de la lame avec les deux miroirs diffèrent quelque peu de 45°, et l'angle entre ceux-ci n'est pas 90° exactement.

Dans ce cas, les calculs deviennent moins simples que ceux du Mémoire précédent, même si l'on suppose qu'on puisse négliger les puissances supérieures à la première desdites différences angulaires. Heureusement, il est suffisant de supposer variable l'orientation d'un seulement des trois réflecteurs.

II. Déplacement angulaire du premier miroir. — Supposons que le miroir B_1 ait été tourné d'un angle μ jusqu'à B_1E (fig. 8), de manière qu'il ne soit plus parallèle à la direction OX du faisceau de lumière employée pour l'expérience, et que la lame demi-argentée A_0C_0 reste toujours à 45° sur OX, et le deuxième miroir B_2 reste normal à OX.

1. *Phil. Mag.*, Janvier 1919.

Pour plus de généralité on supposera que la translation de l'appareil s'accomplit suivant une direction quelconque A_0V, formant un angle δ avec OX. Cela rend nécessaire d'employer, non plus la formule (1) du premier Mémoire, mais celle donnée au § VII que je transcris ici :

$$(1)\qquad \operatorname{tg}\omega = \frac{\rho\cos(\beta-\delta)\sin(\alpha-\beta)}{1-\rho\cos(\beta-\delta)\cos(\alpha-\beta)}.$$

On prend toujours comme source lumineuse une onde plane MN se propageant suivant OX, et l'on commence par considérer en particulier son *centre* O, c'est-à-dire le point où elle est rencontrée par OX. On procédera donc d'une manière tout à fait semblable à celle suivie lorsque μ était zéro, ce qui va me permettre d'abréger beaucoup mon exposition.

Il faut ici encore déterminer les images virtuelles $M_1O_1N_1$, $M_2O_2N_2$ de MON, la première produite par les réflexions d'abord sur A_0C_0, puis sur B_1 ; l'autre produite par les réflexions d'abord sur B_2, puis sur A_0C_0. Il faudra donc trouver les coordonnées X_1, Y_1 de O_1, et l'angle Φ_1 de M_1N_1 avec OX (ce qui sera fait dans le présent paragraphe), puis les coordonnées X_2, Y_2 de O_2 et l'angle Φ_2 (ce qui sera fait dans le § III suivant). On supposera dès l'abord pour simplifier que l'onde-source MON soit considérée comme passant par A_0, c'est-à-dire que O et A_0 coïncident.

Comme à cause du mouvement de translation, la lame A_0C_0 réfléchit le rayon OA_0 comme si elle était immobile, mais inclinée suivant A_0C' d'un angle CA_0C', que nous appellerons ω_1, le rayon réfléchi aura une direction A_0K formant avec A_0B_1 un angle $2\omega_1$. L'angle ω_1 se calculera en portant dans la formule (1) $\alpha=0$, $\beta=135°$, ce qui donne :

$$\operatorname{tg}\omega_1 = \frac{\rho\cos(135°-\delta)+\sin(-135°)}{1-\rho\cos(135°-\delta)\cos(-135°)} = -\frac{a\rho}{2-\rho},$$

ayant posé pour abréger :

$$a = \sin\delta - \cos\delta.$$

Ou encore, en se tenant à l'approximation convenue :

$$(2)\qquad \overline{\omega_1} = -\frac{a\rho}{2} + \frac{a^2\rho^2}{4},$$

La complication due à l'inclinaison μ donnée au miroir B_1 se manifeste en ce moment. Pendant que la lumière se propage suivant la direction A_0K, le miroir B_1 se déplace avec la vitesse v dans une direction parallèle à A_0V, et il se trouvera en $B_1'E'$ au moment où le rayon A_0K arrive à le rencontrer. Si l'on conduit B_1H parallèle à A_0V, H sera le point où est parvenu le point B_1 et l'on aura :

$$(3)\qquad B_1H : v = A_0K : c.$$

Il faut examiner à présent de quelle manière a lieu la réflexion du rayon A_0K sur le miroir $B_1'E'$. Il suffit pour cela de se rappeler, qu'à cause de la translation

on peut le considérer comme immobile pourvu qu'on le suppose tourné autour de K d'un certain angle $B_1'KP = \sigma_1$, valeur de ω que donne la formule (1) lorsqu'on y introduit les valeurs $\alpha = 90^0 - 2\,\omega_1$, $\beta = -90^0 + \mu$. On trouve :

$$\operatorname{tg} \sigma_1 = - \frac{\rho \sin(\mu - \delta) \sin(2\omega_1 + \mu)}{1 + \rho \sin(\mu - \delta) \cos(2\,\omega_1 + \mu)}.$$

On doit introduire dans le second membre les valeurs de $\sin 2\,\omega_1$ et $\cos 2\,\omega_1$, qu'on tire de l'expression précédente de $\operatorname{tg} \omega_1$ et qui sont :

$$\sin 2\omega_1 = \frac{2\,a\rho + a^2\rho^2}{2 + 2a\rho + a^2\rho^2},$$

$$\cos 2\omega_1 = \frac{2 + 2a\rho}{2 + 2a\rho + a^2\rho^2},$$

après quoi on trouve pour $\operatorname{tg} \sigma_1$ une expression qui se simplifie en négligeant comme toujours ρ^3, ρ^4..., et encore si l'on admet que μ soit assez petit pour prendre l'unité à la place de $\cos \mu$ et μ à la place de $\sin \mu$. Voici le résultat :

$$(4) \quad \sigma_1 = \mu\rho \sin\delta + \frac{1}{2}\rho^2 \left[2 \sin\delta\,(\cos\delta - \sin\delta) + \mu\,(\sin 2\delta - 2\cos 2\delta)\right].$$

On peut déterminer à présent l'angle Φ_1, par exemple en raisonnant de la manière suivante.

S'il n'y avait pas translation, la réflexion sur A_0C_0 donnerait une certaine image (que j'appelle $M'N'$ bien qu'elle n'ait pas été dessinée sur la figure) de la source MN, qui serait parallèle à OX, après quoi la réflexion sur B_1 donnerait une nouvelle image M_1N_1 qui formerait avec OX un angle égal à $2\,\mu$. Or, la translation produit une rotation ω_1 de A_0C_0 et une autre σ_1 de B_1', en vertu desquelles l'image finale tourne encore de $2\,\omega_1$ et de $2\,\sigma_1$. On a donc :

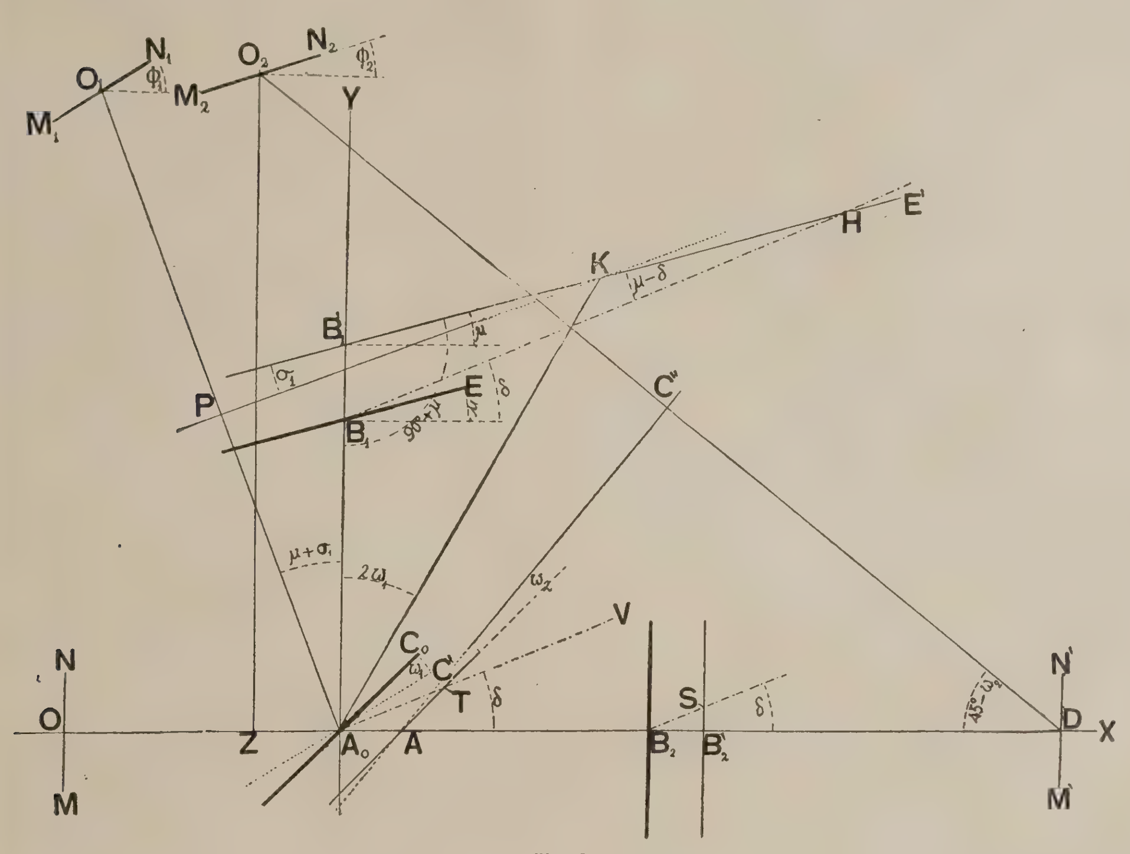


Fig. 8.

$$(5) \quad \Phi_1 = 2\mu + 2\omega_1 + 2\sigma_1 = 2\mu + \rho\,(2\mu \sin\delta - \sin\delta + \cos\delta) + \frac{1}{2}\rho^2 \left[\cos 2\delta + \sin 2\delta - 2\sin^2\delta - \mu\,(2\cos 2\delta - \sin 2\delta)\right].$$

Connaissant ainsi les directions des droites de la fig. 1, dont on s'est occupé jusqu'ici, abaissons de A_0 la perpendiculaire A_0P sur la droite PK, et doublons sa longueur. On trouve ainsi l'image virtuelle O_1. Et pour obtenir X_1 et Y_1 on n'a plus qu'à faire quelques simples considérations de triangles.

Ainsi, le triangle A_0KP donnera

$$A_0P = A_0K \cos(2\,\omega_1 + \mu + \sigma_1),$$

ce qui permet de calculer $A_0O_1 = 2\,A_0P$ en fonction de A_0K. Pour avoir cette quantité, on considérera le triangle A_0KB_1' qui donne

$$A_0K : A_0B_1' = \sin A_0B_1'K : \sin A_0KB_1', \text{ ou}$$
$$A_0K : (l + B_1B_1') = \cos\mu : \cos(2\,\omega_1 + \mu),$$

et le triangle B_1HB_1' qui fournit la relation

$$B_1H : B_1B_1' = \cos\mu : \sin(\mu - \delta).$$

On peut alors éliminer B_1B_1' et B_1H entre les deux dernières équations et la (3), et A_0K reste déterminée, et enfin A_0O_1. On en déduira X_1 et Y_1, car

$$X_1 = A_0O_1 \sin(\sigma_1 + \mu),$$
$$Y_1 = A_0O_1 \cos(\sigma_1 + \mu).$$

Après avoir introduit les valeurs déjà calculées de ω_1 et σ_1, on trouve avec le degré usuel d'approximation :

$$(6) \quad \overline{X}_1 = 2l \left\{ \mu + 2\mu\rho \sin\delta + \frac{\rho^2}{2} \right.$$
$$\left. [2\sin\delta(\cos\delta - \sin\delta) + \mu(\sin 2\delta - 2\cos 2\delta + 4\sin^2\delta)] \right\},$$

$$(7) \quad \overline{Y}_1 = 2l \{ 1 + \rho(\sin\delta - \mu\cos\delta)$$
$$+ \rho^2 [\sin^2\delta + 2\mu(\sin^2\delta - \sin 2\delta)] \}.$$

III. Détermination de la deuxième image. — Sur la deuxième image $M_2O_2N_2$ de MON, formée par la réflexion sur B_2 d'abord, puis sur la lame inclinée, la grandeur de l'angle μ n'a naturellement aucune influence. Les valeurs de X_2, Y_2, Φ_2 seront donc les mêmes qu'on a données dans le § VII du Mémoire I. Mais comme je n'ai pas exposé là la manière de les calculer, je donnerai ici quelques explications à ce propos, rendant ainsi complète l'exposition du cas étudié dans le présent Mémoire.

Au moment où l'onde MN prise comme source atteint le miroir B_2, celui-ci sera arrivé avec sa vitesse v, dirigée parallèlement à A_0V, dans une position B_2'. Et si S est la place qu'est venu occuper le point B_2, on pourra écrire :

$$(8) \quad B_2S : v = A_0B'_2 : c,$$

supposant comme toujours qu'on prenne l'onde-source MN dans la position où O coïncide avec A_0.

L'onde se réfléchit sur B'_2 et revient vers A_0, car la translation de l'appareil n'influe pas sur elle. En effet, on obtient $\omega = 0$ en posant dans la (1) $\alpha = 0$, $\beta = -180°$.

Après cela le rayon B'_2A_0 se réfléchira sur la lame inclinée à 45°, qu'il rencontrera lorsque cette lame sera parvenue en AT. Si T est le point où est arrivé le point A_0, on aura l'égalité des temps de parcours :

$$(9) \quad A_0T : v = (A_0B'_2 + B'_2A) : c.$$

Cette deuxième réflexion a lieu comme si le réflecteur AT était immobile, mais tourné de l'angle $TAC'' = \omega_2$, ω_2 étant la valeur de ω que donne la formule (1) lorsqu'on y introduit les valeurs $\alpha = -180_0$, $\beta = 45°$. On trouve :

$$(10) \quad \operatorname{tg}\omega_2 = \frac{-a\rho}{2 - a\rho}$$

et avec l'approximation convenue :

$$(11) \quad \omega_2 = -\frac{a\rho}{2} - \frac{a^2\rho^2}{4}.$$

A ce moment il est nécessaire d'ajouter quelques lignes dans la figure.

Prenant $B'_2D = A_0B'_2$, D sera l'image de O (supposé en A_0) donnée par la première réflexion. Après cela tirons la droite DC″ perpendiculaire à AC″, et prolongeons-la jusqu'à en doubler la longueur. On trouvera ainsi l'image finale O_2.

Pour trouver les coordonnées X_2, Y_2 de O_2 par rapport aux axes A_0X, A_0Y, on a évidemment

$$X_2 = A_0D - ZD = 2(l + B_2B'_2) - ZD, \qquad Y_2 = ZO_2;$$

et comme les triangles AC″D, ZDO_2, dans lesquels l'angle en D vaut $45° - \omega_2$, donnent :

$$DC'' = AD\cos(45° - \omega_2)$$
$$= (A_0D - A_0A)\cos(45_0 - \omega_2).$$

$$ZO_2 = 2DC''\sin(45° - \omega_2), \quad ZD = DO_2\cos(45° - \omega_2).$$

on obtient :

$$X_2 = 2(l + B_2B'_2) - 2AD\cos^2(45° - \omega_2),$$
$$Y_2 - 2AD\sin(45° - \omega_2)\cos(45° - \omega_2).$$

Il ne reste qu'à trouver les valeurs de $B_2B'_2$ et AD, et on y parvient à l'aide de (8) et (9) un peu modifiées.

On déduit du triangle $B_2B'_2S$: $B_2B'_2 - B_2S\cos\delta$, et la (8) donne alors

$$(8') \quad B_2B'_2 = \frac{l\rho\cos\delta}{1 - \rho\cos\delta}.$$

De même, le triangle A_0AT donne $A_0A : A_0T = \sin A_0TA : \sin A_0AT$ d'où $a.A_0T = -A_0A$. Et comme $A_0B'_2 + B'_2A = 2l + 2B_2B'_2 - A_0A$ la (9) peut s'écrire

$$(9') \quad A_0A = \frac{2al\rho}{(a\rho - 1)(1 - \rho\cos\delta)}.$$

On peut écrire à présent la valeur de AD, qui est $AD = A_0D - A_0A = 2l + 2B_2B'_2 - A_0A$, c'est-à-dire :

$$AD = \frac{2l}{(a\rho - 1)(1 - \rho\cos\delta)}.$$

Avec ces valeurs de AD et de $B_2B'_2$, et celles de $\sin(45° - \omega_2)$ et $\cos(45° - \omega_2)$ qu'on déduit de (10), introduites dans les expressions de X_2 et Y_2, ces coordonnées seront exprimées en fonction de l, ρ et δ. En négligeant les puissances de ρ supérieures à la deuxième on trouve facilement

$$(12) \quad X_2 = l\rho^2(I - \sin 2\delta),$$

$$(13) \quad Y_2 = 2l\left(1 + \rho\sin\delta + \frac{1}{2}\rho_2\right),$$

On ajoutera à ces équations la suivante :

$$(14)\quad \Phi_2 = 2\omega_2 = \rho(\cos\delta - \sin\delta) - \frac{1}{2}\rho^2(1 - \sin 2\delta),$$

et l'image $M_2O_2N_2$ sera complètement connue.

IV. Effet produit par la rotation de 90°.

Des équations (7) et (13) on déduit :

$$(15)\quad Y_2 - Y_1 = 2l \left\{ \mu\rho\cos\delta + \frac{\rho^2}{2}\left[\cos 2\delta - 4\mu(\sin^2\delta - \sin 2\delta)\right] \right\},$$

et de (5) et (14) :

$$(16)\quad \Phi_1 - \Phi_2 = 2\mu + 2\mu\rho\sin\delta + \frac{\rho^2}{2}\left[2\cos 2\delta + 2\mu(\sin 2\delta - \cos 2\delta)\right].$$

Ici encore on emploie utilement la figure 5 du mémoire précédent pour se rendre compte des changements qu'apporte la rotation, c'est-à-dire la substitution de $\delta \pm 90°$ à δ.

Supposons en premier lieu μ si petit, qu'on puisse le négliger par rapport à ρ^2. On arrive alors aux mêmes conclusions que pour $\mu = 0$. Et précisément, en changeant δ en $\delta \pm 90°$ on fait changer le signe mais non la valeur de $Y_2 - Y_1$ et de $\Phi_1 - \Phi_2$. Comme on a expliqué dans le § VII du 1er mémoire le point Q_1 passe à la gauche de Q_2, mais le phénomène optique ne change pas. Le théorème nouveau est donc sensiblement vérifié si μ n'est pas nul, mais petit par rapport à ρ^2. Mais si μ n'est pas si petit, ce qu'on voit dans le champ de l'oculaire subit un changement par la rotation de 90° donnée à l'appareil. Et si vraiment (et il paraît qu'on ne peut en douter), de tels changements ne se constatent pas, le désaccord entre l'expérience et la prévision reste toujours. Si μ, tout en étant si petit qu'on puisse le confondre avec son sinus, est grand par rapport à ρ^2, la (16) fait voir que l'intervalle entre les franges varie sensiblement à l'inverse de μ. Voilà donc que, en faisant varier la valeur du petit angle μ, on a un moyen commode pour régler l'intervalle des franges et ainsi les rendre telles, que la mesure de leur déplacement éventuel puisse se faire assez exactement. Avec $\mu = 0$ le champ de vision apparaît presque d'uniforme clarté.

Il va sans dire qu'on peut démontrer ces résultats en prenant en considération la *lame équivalente* au lieu des images Q_1 et Q_2.

On parvient à des conclusions analogues en supposant déplacé angulairement le deuxième miroir B_2 ou bien la lame demi-argentée, et aussi en donnant de petites variations simultanées aux orientations des trois réflecteurs. Les calculs relatifs au cas général, tout en ne présentant aucune difficulté sérieuse, sont longues et complexes, particulièrement pour ce qui regarde les coordonnées de O_1 et O_2. Il est au contraire assez simple de calculer pour le cas plus général la quantité $\Phi_1 - \Phi_2$, dont dépend la distance entre les franges. C'est ce qu'on va faire dans le § suivant.

V. Intervalle entre les franges dans le cas général.

Nous supposerons que les trois réflecteurs de l'appareil de Michelson, après avoir été orientés exactement, aient été tournés de droite à gauche d'angles très petits ; et précisément le premier miroir jusqu'en B_1E_1 (fig. 9) de l'angle μ, le deuxième jusqu'en B_2E_2 de l'angle ν, et la lame demi-argentée jusqu'à A_0C_0 de l'angle λ. Appliquons aux diverses réflexions la formule (1), en supposant que la translation entraîne l'appareil dans une direction A_0V inclinée de δ sur le rayon incident OX.

Dans la première réflexion sur A_0C_0 la lame se comportera comme si elle était immobile mais

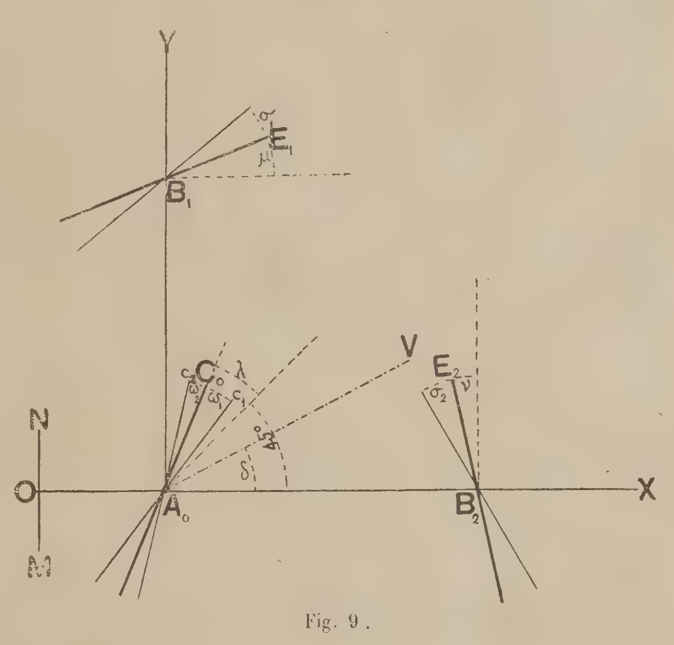


Fig. 9.

orientée suivant A_0c_1, étant $\omega_1 = C_0A_0c_1$ la valeur que donne la formule en y posant $\alpha = 0$, $\beta = 135° + \lambda$. On trouve :

$$\operatorname{tg}\omega_1 = \frac{-\rho\left[\sin(\lambda - \delta) + \cos(\lambda - \delta)\right](\sin\lambda - \cos\lambda)}{2 - \rho\left[\sin(\lambda - \delta) + \cos(\lambda - \delta)\right](\sin\lambda + \cos\lambda)}$$

et négligeant les puissances de ρ supérieures à la deuxième, et écrivant l'unité à la place de $\cos\lambda$ et λ pour $\sin\lambda$:

$$(17)\quad \overline{\omega_1} = \frac{\rho}{2}(\cos\delta - \sin\delta + 2\lambda\sin\delta) + \frac{\rho^2}{4}(1 - \sin 2\delta + 2\lambda\cos 2\delta).$$

Le rayon réfléchi, qui aurait la direction A_0B_1 si λ

était zéro et s'il n'y avait pas translation, fera évidemment avec A_0B_1 un angle $2(\omega_1 - \lambda)$, et avec A_0X l'angle $90^0 - 2\omega_1 + 2\lambda$. C'est là la valeur à donner à α pour appliquer la formule (1) à la réflexion sur B_1. Quant à celle qu'on doit attribuer à β, on voit qu'elle est $\beta = -(90^0 - \mu)$. Appelant σ_1 la valeur de l'angle dont on doit supposer tourné le miroir B_1 pour tenir compte de la translation, on obtient :

$$\operatorname{tg}\sigma_1 = \frac{-\rho\sin(\mu-\delta)\sin(2\omega_1 - 2\lambda + \mu)}{1+\rho\sin(\mu-\delta)\cos(2\omega_1 - 2\lambda+\mu)},$$

et avec les approximations admises :

$$(18)\quad \overline{\sigma_1} = \rho(\mu - 2\lambda)\sin\delta + \frac{\rho^2}{2}$$
$$[\sin 2\delta - 2\sin^2\delta - 2\lambda\sin 2\delta - \mu(2\cos 2\delta - \sin 2\delta)].$$

En tenant compte des changements successifs d'orientation des images virtuelles de l'onde MN, on trouvera aisément l'angle Φ_1 avec A_0X de l'image M_1N_1 due aux deux réflexions sur A_0C_0 et sur B_1, qui est :

$$\Phi_1 = 2(\mu + \sigma_1 + \omega_1 - \lambda).$$

D'une manière analogue on trouve pour l'angle σ_2, dont on doit supposer tourné le miroir B_2E_2 :

$$(19)\qquad \overline{\sigma_2} = \rho\nu\cos\delta + \rho^2\nu\cos^2\delta.$$

et pour l'angle $C_0A_0C_2 = \omega_2$ dont on doit supposer tournée la lame A_0C_0 au moment de la dernière réflexion :

$$(20)\quad \overline{\omega_2} = \frac{\rho}{2}[\cos\delta - \sin\delta + 2\lambda\sin\delta$$
$$+ 2v(\cos\delta - \sin\delta)] + \frac{\rho^2}{4}[\sin 2\delta - 1 - 2\lambda\cos 2\delta$$
$$+ 2v\cos\delta(\cos\delta - \sin\delta)].$$

Pour l'inclinaison de M_2N_2, deuxième image de MN, on a alors :

$$\Phi_2 = 2(-\nu + \lambda - \sigma_2 + \omega_2).$$

Mais ce qu'il nous faut connaître c'est $\Phi_1 - \Phi_2$. Les formules établies jusqu'ici donnent :

$$(21)\quad \frac{1}{2}(\Phi_1 - \Phi_2) = -2\lambda + \mu + \nu$$
$$+ \rho\sin\delta(-2\lambda + \mu + v)$$
$$+ \frac{\rho^2}{2}[\cos 2\delta + 2\lambda\cos 2\delta + \sin 2\delta)$$
$$- \mu(\cos 2\delta - \sin 2\delta)$$
$$+ v\cos\delta(\cos\delta + \sin\delta)].$$

Sans nous arrêter à quelques énoncés relatifs à certaines valeurs particulières des angles, voici la conséquence principale qu'on tire de cette formule.

Si les angles λ, μ, ν, tout en étant assez petits pour pouvoir confondre chacun d'eux avec son sinus, sont assez grands par rapport à ρ^2, le deuxième membre de la formule (21) se réduit aux deux premiers termes. Cela signifie que la distance entre les franges dépend d'une même manière de μ et de ν, et en mesure double de λ. Cette dernière particularité était à prévoir, parce que la lame inclinée intervient deux fois dans l'expérience, et les miroirs une fois seulement.

[Manuscrit reçu le 12 Septembre 1919.]

Les actions chimiques du rayonnement α[1]

(*Suite*).

Par M. Eugène WOURTZEL
[Faculté des Sciences, Laboratoire de Mme Curie].

DEUXIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux obtenus et leur discussion.

J'exposerai d'abord la façon, de laquelle sont désignées les valeurs expérimentales dans toute la suite de l'article.

V est le volume du ballon à réaction.

R est son rayon, calculé d'après la capacité de la partie sphérique.

Q_0 est l'émanation contenue dans la partie sphérique.

t^0 est la température du ballon pendant la durée de la mesure.

$T = t_2 - t_1$ la durée de la mesure, en heures, entre deux refroidissements successifs.

p, la pression partielle du gaz à décomposer, exprimée en atm, et réduite à 0°.

v' le volume de ce gaz, exprimé en cc. et réduit à 0° et 760 mm.

K est la constante de la réaction, déterminée par une relation $-\frac{dv'}{dt} = KQ_0e^{-\lambda t}$.

La constante K dépend, entre autres, de la pression du laboratoire, laquelle varie, durant la mesure même, par suite de la destruction du gaz. On a, donc, $K = f(p) = f\left(\frac{v'}{V}\right)$. La quantité $v'_1 - v'_2$ de gaz,

1. Il est nécessaire de signaler ici, l'omission, par erreur, de la lettre α dans le titre de la première partie de cet article.

détruit dans l'intervalle $t_2 - t_1$, sera donc déterminée par la relation.

$$\int_{v_1'}^{v_2'} \frac{-dv'}{f\left(\frac{v'}{V}\right)} = \frac{Qo(e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})}{\lambda}.$$

La fonction $f\left(\frac{v'}{V}\right)$ peut être établie par la voie expérimentale. En l'introduisant dans le calcul de l'expression ci-dessus, un développement en série montre, que, dans l'intervalle de chaque mesure, on peut négliger les variations de $f\left(\frac{v'}{V}\right)$, si l'on pose :

$$p = \frac{v_1' + v_2'}{2V} = \frac{p_1 + p_2}{2} = \text{const. donc}$$

$K = \frac{f(p_1 + p_2)}{2}$ = const. L'intégration amène alors à une expression simple

$$v'_1 - v'_2 = KQo\frac{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}}{\lambda}$$

si chaque cc. de gaz détruit donne naissance à n cc. de gaz extrait, le volume v de ce dernier est égal à

$$v = \frac{nKQ_0}{\lambda}(e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}).$$

K/λ correspond donc au nombre de cc. détruits pendant toute l'existence de l'émanation entre $t = 0$ et $t = t\infty$. Dans la publication préliminaire, j'ai désigné K/λ par v/q.

$K\infty/\lambda$ correspond à la constante de la réaction sous pression infinie, constante, obtenue par extrapolation de la fonction $K = f(p)$ expérimentalement établie.

Dans les publications préliminaires, j'ai désigné la constante $K\infty\, Q_0/\lambda$ par $\left[\frac{v'}{q}\right]$.

$M\infty$ est le nombre des molécules, décomposées par curie-seconde de l'émanation sous pression $p = \infty$.

$$\text{On a } M\infty = \frac{2{,}70.10^{19}}{3600} K\infty = 0{,}75.10^{16} K\infty.$$

$N\infty$, est le nombre des paires d'ions, formés dans les mêmes conditions. On a $N\infty = i\frac{I\ max,}{e}$ où i est l'ionisation totale relative du gaz, $I\ max$, le courant de saturation dans l'air cerrespondant à l'utilisation totale du rayonnnement de l'émanation, e, la charge élémentaire. J'ai adopté

$e = 4{,}77.10^{-10}$U.E.S et $I\ max = 9{,}94.10^6$U.E.S. nombre, déduit par M. Rutherford à partir du nombre des particules α émises par l'émanation et ses descendants et des courbes de l'ionisation qu'elles produisent.

On a, alors $N\infty = i\, 2{,}08.10^{16}$

et $$\frac{M\infty}{N\infty} = \frac{0{,}360\, K\infty}{i}.$$

Chap. I. — Décomposition du gaz hydrogène sulfuré.

§ 1. — *Orientation de recherches.* — L'étude sur l'hydrogène sulfuré m'a paru intéressante pour les motifs suivants.

D'abord l'hydrogène sulfuré se présente comme un corps absolument stable dans les conditions ordinaires. L'état d'équilibre du système $H_2S = H_2 + S$ solide correspond à la présence de 1/100 000 d'hydrogène à 50° et sous pression atmosphérique[1]. L'action de l'émanation, si elle se produisait, ne pourrait donc être considérée comme catalytique à aucun point de vue. D'autre part, la vitesse de formation du gaz H_2S, à partir de ses constituants, est pratiquement nulle à la température ordinaire, elle est à peine perceptible même à 220°. On serait donc à l'abri d'une combinaison spontanée du soufre avec l'hydrogène.

La réaction $H_2 + S$ vapeur $= H_2S$ dégage 19,2 cal.[2], la formation de l'eau (vapeur) en dégage trois fois plus ; si l'action des particules α suivait la loi de Faraday, l'action radiochimique dans ces deux corps serait de même ordre de grandeur, malgré la différence d'énergie nécessaire à leur destruction. Si, par contre, l'action radiochimique avait une autre origine, cette différence se manifesterait.

§ 2. — *Recherches d'orientation.* — Les recherches étaient constituées par deux séries de mesures parallèles, faites dans deux ballons de capacité à peu près égale, remplis à des pressions voisines et contenant à peu près la même quantité de l'émanation.

J'ai remarqué[3] que dans chaque série les constantes KQ_0/λ diminuaient au cours de mesures successives. Cependant, le rapport des constantes, calculées à partir des mesures simultanées, était voisin de l'unité et restait sensiblement invariable, tant que l'un des ballons n'était pas chauffé au cours de la mesure. Alors, le rapport baissait et d'autant plus, que la température était élevée. J'en ai conclu[3] que la décroissance de la constante est due à la diminution de la pression du gaz H_2S par suite de sa destruction, et que l'action de l'émanation décroît avec la température.

La courbe $K = f(p)$, tracée à partir de ces expériences, était nettement convexe et permettait déjà de prévoir son caractère asymptotique. J'ai pu calculer, alors, dans la première publication, même effet correspondant à $p = \infty$.

Cependant, l'intervalle des pressions du laboratoire dans ces expériences était assez restreint, de sorte qu'on pouvait tracer des courbes d'extrapolation légèrement différentes, tout en restant dans des limites des erreurs expérimentales. Les expériences ultérieures

1. Pollitzer, *Z. Anorg, Ch.*, 64 (1909) 158.
2. Preuner, *ibid.*, 55 (1907) 279; Preuner et Shupp, *Z. Ph. Ch.*, 68 (1908) 167.
3. Wourtzel, *C. R.*, 157 (1913) 929.

m'ont permis de fixer cette courbe avec plus de certitude. Appliquée aux résultats de ces deux séries, cette courbe conduit à la valeur $K\infty\ Qo/\lambda$ de 7 pour 100 inférieure. Sa formule sera donnée dans le § 3.

Je reproduis, dans le tableau suivant, les données de ces expériences avec le calcul ainsi rectifié.

Expérience I.

Ballon B, V = 43,59 R = 2,170 $t^0 = 18^0$

Numéro de la mesure.	T	p	v	KQo/λ	K∞ Qo/λ
1	15,00	2,055	4,200	38,05	64,3
2	24,15	1,940	5,315	36,04	63,4
3	24,45	1,828	4 243	34,00	62,2
4	16,55	1,733	3,286	32,25	62,4
5	104,15	1,593	8,296	29,75	62,9
6	39,00	1,474	1,650	27,50	63,8
7	79,35	1,430	2,013	25,50	61,5
Moyenne.					62,9

Expérience II.

Ballon A, V = 41,00 R = 2,126

Numéro de la mesure.	t^0	T	p	v	KQo/λ	K∞ Qo/λ
1	18°	15,45	2,172	4,000	36,56	60,2
2	18°	24,45	2,054	5,195	34,86	59,1
3	18°	24,55	1,923	4,176	33,33	60,1
4	220°	16,45	1,849	2,273	22,32	41,5
5	18°	104,15	1,706	8,200	29,06	58 0
6	220°	39,15	1,590	1,218	20,30	41,5
7	95°	79,85	1 556	1,730	21,93	48,7
Moyenne, mes. 1, 2, 3, 5						59,4

Par des circonstances indépendantes de ma volonté, la quantité de l'émanation n'a pas été mesurée par des mesures séparées, à l'aide du rayonnement γ, mais calculée, pour les deux ballons ensemble, à partir du temps d'accumulation. J'ai trouvé ainsi $Qo = 0,115$, d'où :

$$\frac{K\infty}{\lambda} = \frac{K\infty Q_0}{\lambda} : Q_0 = \frac{62,9 + 59,4}{2} : 0,115$$
$$= 1082 \text{ cc. par curie.}$$

Le coefficient thermique de la réaction est nettement négatif. Si l'on prend, comme unité, la quantité de H_2S détruite à 18°, la quantité détruite à 95° serait égale à 0,82 et la quantité à 220° serait égale à 0,70

J'ai cherché si la réaction n'était pas accompagnée par une formation de polysulfures. Dans ce but, l'expérience terminée, j'ai chassé l'hydrogène sulfuré et j'ai chauffé le ballon évacué durant une nuit, ceci pour détruire H_2S_5 supposé. Le lendemain je n'en ai pu extraire que quelques centièmes de cc. de gaz, et encore celui-ci pouvait être de l'hydrogène sulfuré simplement occlu dans le soufre. Le résultat doit donc être considéré comme négatif.

§ 3. — *Expériences supplémentaires.* — Ces expériences ont été entreprises pour compléter les précédentes, d'abord en mesurant la quantité de l'émanation par le rayonnement γ, ensuite, en opérant dans les limites de pressions beaucoup plus larges. J'ai réussi à les faire varier entre 2 et 12 atm. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant.

Expérience III.

Ballon A, V = 41,00 cc. R = 2,126 Qo = 0,0564 $t = 18^0$

Numéro de la mesure,	T	p	v	KQo/λ	K∞ Qo/λ	
1	24,35	1,928	5,300	31,88	57,3	56,9
2	25,60	1,816	4,362	29,84	56,4	
3	22,80	4,009	4,654	43,88	55,8	56,3
4	25,60	3,900	4 358	44,33	56,8	
5	22,90	6,468	3,676	49,34	56,8	57,6
6	24,00	6,356	3,460	50,72	58,4	
7	22,50	9,107	2,774	51,74	57,0	57,0
8	18,30	11,92	1,552	52,74	56,7	57,2
9	54,80	11,88	3,307	53,49	57,6	
$t^0 - 190^0$						
10	17,25	11,86	0,708	46,67	50,4	
Moyenne (sauf 10)					57,0	

A l'examen de ce tableau, on voit que la fonction $KQo/\lambda = f(p)$ présente un caractère asymptotique très accusé. Elle peut être représentée par une équation à deux constantes

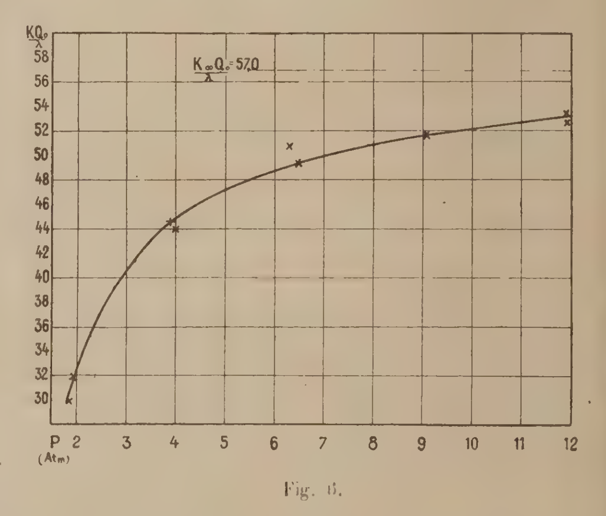


Fig. 6.

$$KQo/\lambda = A\left[1 - \frac{a}{p}\right] \text{ où } A = 57,0,\ a = 0,855.$$

En posant $p = \infty$, on obtient $A = K\infty\ Q_0/\lambda$. A l'examen de

la dernière colonne du tableau, calculée à partir des données expérimentales KQo/λ et le coefficient $a = 0,855$, on voit, que les valeurs KQo/λ concordent d'une façon très satisfaisante et ne présentent aucun écart systématique. Graphiquement, les résultats de cette expérience sont représentés sur la fig. 6.

De la relation $A = K\infty\, Qo/\lambda$, on obtient :

$$\frac{K\infty}{\lambda} = \frac{A}{Q_0},\ \frac{Qo}{A} = \frac{Qo}{A}$$

avec $A = 57,0$ et $Qo = 0,0564$, on a $K\infty/\lambda - 1011$.

Dans les mesures 2 et 4, le gaz dégagé a été soumis à l'analyse par la combustion dans un tube contenant du CuO et P_2O_5. Dans les deux cas, la quantité de gaz échappé à la combustion ne dépassait pas 0,5 pour 100. Dans la mesure 5, un traitement à la potasse n'a pu relever la moindre trace d'un gaz absorbable. Le gaz dégagé était donc de l'hydrogène pur.

La mesure 10, non comprise dans la moyenne générale, a été faite à la température de l'air liquide, l'action chimique se produisait donc dans l'hydrogène sulfuré solidifié. Avant de procéder à l'extraction, j'ai évaporé et recondensé l'hydrogène sulfuré, afin de dégager le gaz H_2 emprisonné entre les cristaux de H_2S. La constante $K\infty Qo/\lambda$ trouvée à cette température est légèrement inférieure à celle obtenue à 18°. Il faut noter cependant que la solidification peut modifier la disposition des particules de l'émanation et rendre son action moins efficace. Ainsi, la constante $K\infty Qo/\lambda = 50,4$ présente la limite inférieure de l'effet chimique maximum et l'on peut dire que les effets chimiques, produits à 18° dans le H_2S gazeux et à — 190° dans le H_2S solide sont de même ordre de grandeur. Ainsi, le séjour du ballon dans l'air liquide durant un quart d'heure nécessaire à l'extraction de l'hydrogène ne modifie point les résultats obtenus.

Une troisième série de mesures, entreprise pour étudier l'influence de la capacité du ballon, échoua, malheureusement, par suite de la rupture du récipient.

§ 4. *Discussion des résultats obtenus.* — Les expériences II et III étant faites dans le même ballon, on peut appliquer au calcul de l'expérience II l'équation $KQo/\lambda = A\left[1 - \frac{a}{p}\right]$ avec le même coefficient $a = 0,855$. L'expérience I a été faite dans un ballon de capacité légèrement différente. Dans le chapitre suivant nous verrons que l'effet chimique produit dans le gaz ammoniaque, sous différentes dimensions, peut être exprimé par une équation $K = f(Rp)$ reliant les deux variables R et p. Les considérations, développées dans un article à paraître sous peu, permettent d'envisager cette relation comme générale. En la combinant avec la précédente on obtient : $KQo/\lambda = A\left[1 - \frac{c}{Rp}\right]$, où $c = aR$; avec $a = 0,855$ et $R = 2,126$, on obtient $c = 1818$. Les résultats de l'expérience I, où $R = 2,170$, doivent alors être calculés avec un coefficient a légèrement différent de 0,855 et égal à $\frac{1,818}{2,170} = 0,838$.

Nous avons vu, dans le § 2, que les constantes $K\infty Qo/\lambda$ ainsi calculées à partir de chaque mesure sont parfaitement concordantes. L'application de l'expression $KQo/\lambda = K\infty Qo/\lambda\left[1 - \frac{a}{p}\right] = A\left[1 - \frac{a}{p}\right]$, déduite à partir des mesures faites entre 12 et 2 atm. peut être ainsi étendue jusqu'à 1,45 atm. La valeur $K\infty = \frac{A}{Qo} = 1082$, obtenue à partir des expériences I et II, offre un contrôle indépendant de la valeur plus récente $K\infty = 1011$[1]. Je donne, cependant, la préférence à cette dernière, puisque la quantité de l'émanation Qo est alors déterminée par mesure directe au moyen du rayonnement.

J'ai réuni toutes les mesures dans un seul tableau, en calculant le pourcentage de l'effet chimique utilisé $\frac{100\,K}{K\infty}$, ceci en divisant la valeur KQo/λ expérimentale par la valeur $K\infty\, Qo/\lambda$ moyenne, relative à chaque série ; l'incertitude sur la valeur de Q_0 se trouve ainsi éliminée.

J'ai comparé, ensuite, ces résultats aux rapports $100\,K/K\infty$ calculés à l'aide de la formule

$$\frac{K}{K\infty} = 1 - \frac{1,818}{Rp}.$$

Nos de l'expérience et de la mesure.	Rp	100 K : K∞ exp.	100 K : K∞ form.	Écart p. 100
I,7	3,103	40,55	41,4	—2,0
I,6	3,193	43,8	43,1	+1.8
I,5	3,456	47,3	47.4	—0,2
II,5	3,627	48,9	50,1	—2.2
I,4	3,761	51.3	51.65	—0,7
I,3	3,967	54,05	54,1	—0.1
III.2	3,858	52,35	52,9	—1,0
II,3	4,088	56,1	55,5	+1,1
III,1	4,099	55,9	55,65	+0,5
I,2	4,210	57,4	56,8	+1,0
II,2	4,367	58,2	58,45	—0,5
I,1	4,459	60,65	59,15	+2,5
II,1	4,618	64,5	61,6	+1,5
III,4	8,291	77,7	78,0	—0.4
III,3	8,523	76,8	78.4	+2,1
III,6	17,51	88.9	86,7	—2,5
III 5	15,[illegible]3	86,6	86,9	—0,4
III,7	19,12	90.8	90,8	0,0
III,9	25.25	93,8	92,9	+1,0
III,8	25,35	92,5	92,95	— 0,5

1. L'écart n'est pas, toutefois, considérable. Les mesures de MM. Duane et Scheuer, les plus exactes parmi les mesures antérieures, offrent les écarts de 20 0/0.

Graphiquement, ces résultats sont représentés par la courbe de la figure 7.

Cette courbe présente un caractère asymptotique encore plus accentué que celle de la figure 6. Sous pression de 12 atm. 93 pour 100 de l'effet chimique maximum sont atteints[1]. Le parcours maximum des particules α provenant même du Rad. C n'est alors que de l'ordre de 0,5 cm. Le rayonnement α est donc absorbé en majeure partie, alors que l'absorption du rayonnement β est loin d'être complète. Ceci montre

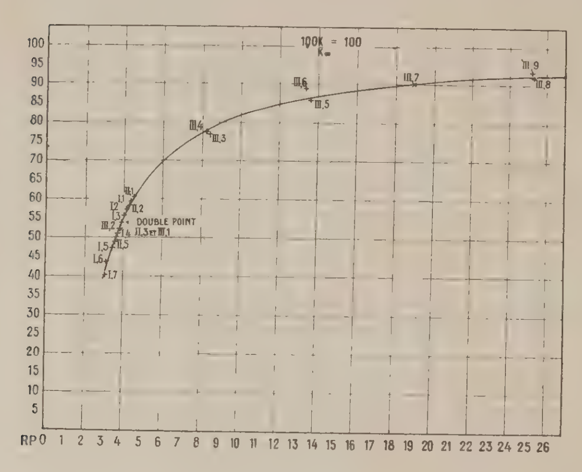


Fig. 7

que la presque totalité de l'effet chimique observé est due au rayonnement α. Pour étudier l'effet du rayonnement β, il faudrait supprimer d'abord l'effet du rayonnement absorbable α et opérer dans une couche de matière plus épaisse, ce qui reviendrait, pratiquement, à l'étude dans un milieu liquide ou solide.

Notons, maintenant, que les mesures de l'exp. III sont faites à des pressions successivement croissantes les mesures des expériences I et II à des pressions successivement décroissantes, et que l'allure de la courbe n'en est point modifiée. Ceci montre que les résultats obtenus ne sont pas influencés ni par l'ensemble de pertes en émanation au cours des extractions successives, ni par l'action prolongée de l'émanation et ses suites, donc, ni par les variations en concentration de l'émanation présente, ni par la quantité du soufre déposé.

La proportion d'hydrogène, accumulée dans le ballon à réaction au cours de la mesure, reste aussi sans influence, malgré qu'elle varie dans de larges limites; alors qu'elle ne dépasse 0,3 pour 100 et 0,7 pour 100 dans les mesures III,8 et III,9, elle atteint 11 pour 100 dans les mesures I,5 et II,5.

Passons, maintenant, au calcul du rapport $\frac{M\infty}{N\infty}$, qui constitue le plus grand intérêt pour la recherche présente. A partir de la constante $K\infty/\lambda = 1011$, on trouve $K\infty = 7{,}58$ et $\frac{M\infty}{N\infty} = \frac{2{,}73}{i}$. Les mesures directes de l'ionisation relative dans le gaz H_2S faisant défaut, le coefficient i doit être calculé[1].

Si l'on désigne par i_m l'ionisation relative totale d'un gaz, par s son pouvoir d'arrêt, relativement à l'air, par M_m le poids atomique de ses constituants, par n_m le nombre de leurs atomes dans la molécule, par i_m et par s_m certains coefficients qui leur sont appropriés, ces valeurs sont reliées par des équations bien connues :

$$is = n_a\, i_a\, s_a + n_b\, s_b\, i_b + \ldots + n_m\, i_m\, s_m + . \quad (1)$$

$$s = s_a + s_b + \ldots + s_m. \quad (2)$$

$$s_m = \frac{\sqrt{M_m}}{7{,}56} \quad (3)$$

Alors que la relation 2 est rigoureusement exacte, le coefficient $\frac{Sm}{\sqrt{Mm}}$ peut varier d'un atome à l'autre jusqu'à 20 pour 100, mais il reste indépendant de la nature de combinaison, dont l'atome fait partie. Par contre, le coefficient i_m en dépend; il est notamment plus élevé lorsque l'atome fait partie d'une combinaison organique.

Calcul de is (H).

a) A partir de H_2 libre, on obtient $is\,(H) = 0.12$.

b) A partir de l'ammoniaque et de l'azote, on trouve $is\,(NH_3) = 0{,}81$ et $is\,(N_2) = 0{,}47$,

d'où $$is\,(H) = \frac{0{,}81 - 0{,}47}{3} = 0{,}113.$$

Comme valeur moyenne arrondie, on peut prendre $is\,(H) = 0{,}12$.

Calcul de is (*S*).

A partir du gaz SO_2.

Kleemann a trouvé $is\,(SO_2) = 2{,}01$. Cette valeur peut être confirmée aussi par les expériences de Taylor, ayant trouvé $i\,(SO_2) = 1{,}03$, d'où, avec s (S) $= 0{,}88$ (Bragg, Taylor, Kleemann) et s (O) $= 0{,}55$ (mêmes auteurs), on obtient

$$is\,(SO_2) = (0{,}88 + 2 \times 0{,}55).\ 1{,}03 = 2{,}00.$$

Avec $is\,(O_2) = 1{,}10$, on trouve

$$is\,(S) = 2{,}01 - 1{,}10 = 0{,}91.$$

Calcul de is (H_2S).

On trouve $is\,(H_2S) = 2 \times 0{,}12 + 0{,}91 = 1{,}15$.

Calcul de s (H_2S).

On trouve $s\,(H_2S) = 2 \times 0{,}12 + 0{,}88 = 1{,}12$.

1. Sous pression atmosphérique, le même pour 100 ne serait réalisé que dans un récipient de 70 L.

1. Bibliographie relative à ce calcul : Bragg, *Phil. Mag.*, **13** (1907) 333; Kleemann, *Proc. Roy. Soc.*, et **79** (1907) 220; Taylor, *Phil. Mag.*, **21** (1911) 371, et surtout l'excellente monographie de Bragg, dont je n'ai pu trouver que la traduction allemande : *Durchgang der α, β und γ strahlen ueber die Materie*. Cette monographie contient un exposé critique des recherches faites.

Valeurs de i (H_2S) *et de* $M\infty/N\infty$.

On obtient $i\,(H_2S) = \frac{1,15}{1,12} = 1,03$,

d'où $$\frac{M\infty}{N\infty} = \frac{2,73}{1,03} = 2,65.$$

A partir des gaz carbonés, on obtient

$$is\,(H) = 0,175 \text{ et } is\,(S) = 1,24$$

d'où $is\,(H_2S) = 1,59$ et $i = \frac{1,59}{1,12} = 1,42$.

Cette dernière valeur est, probablement, trop forte; par conséquent la valeur $\frac{M\infty}{N\infty} = 1,92$, qui en résulte, est trop faible. Tout de même, elle dépasse l'unité d'une façon évidente. *Ainsi la tentative d'appliquer la loi de Faraday aux réactions radiochimiques n'est pas justifiée par les faits expérimentaux et doit être abandonnée.*

Il est intéressant de calculer le pourcentage de l'énergie, utilisée à l'action chimique. Un curie-heure d'émanation dégage en tout 97, cal par heure et décompose 7,58 cc. de H_2S au maximum. L'effet thermique nécessaire à cette décomposition est de :

$$\frac{7,58}{22415} \times 19200 \text{ cal.} = 6,5 \text{ cal.},$$

ce qui correspond à l'utilisation de 6,7 pour 100 de l'énergie totale, dégagée par la destruction de l'émanation. Le pourcentage est de même ordre de grandeur que celui observé dans le cas de la décomposition de l'eau, alors que la quantité de la matière détruite est environ quatre fois plus grande.

Passons maintenant à l'influence de la température sur la marche de la décomposition radiochimique $H_2S = H_2 + S$. Nous avons vu que cette influence est nettement négative. Si l'on prend comme unité l'effet chimique produit à 18° dans certaines conditions, l'effet produit à 95° serait de 0,82 et à 220° de 0,70, toutes les autres conditions égales. Les données de M. Bodenstein sur la recombinaison spontanée du soufre de l'hydrogène montrent que la quantité d'hydrogène sulfuré spontanément recombiné dans les conditions de nos mesures serait inférieure à 0,01 cc. même à 220°. La diminution de la quantité d'hydrogène mis en liberté ne peut donc pas être attribuée à la recombinaison spontanée $H_2 + S$. Elle doit provenir du ralentissement de la réaction primaire ou bien d'une recombinaison, mais provoquée par le rayonnement et favorisée, à des températures supérieures, soit par une accélération directe, soit par l'augmentation de la tension du soufre. Je me réserve de revenir sur l'étude de cette question.

§ 5. — *Résumé et conclusions* :

1. L'hydrogène sulfuré est décomposé par le rayonnement de l'émanation en hydrogène et soufre sans qu'une autre réaction se produise en proportion notable.

2. La marche de la réaction peut être exprimée par une relation $-\frac{dv'}{dt} = KQo^{-\lambda t}$.

3. La constante K de cette réaction n'est pas influencée ni par la concentration de l'émanation, ni par celle d'hydrogène en proportion variable entre 0,3 pour 100 et 100 pour 100.

4. L'état d'équilibre du système $H_2S = H_2 + S$ en présence de l'émanation, même s'il pouvait être atteint, n'a rien de commun avec l'équilibre ordinaire et la réaction n'a aucun caractère catalytique.

5. A des pressions croissantes, la constante K augmente en tendant vers une certaine limite, dont 93 pour 100 sont atteints. Les variations de K en fonction de p peuvent être représentées par une relation

$K = K\infty\left[1 - \frac{a}{p}\right]$, où $a = 0,855$ pour $R = 2,126$ et $a = 0,838$ pour $R = 2,170$. Cette relation se vérifie entre 1,45 et 12 atm., dans les limites très restreintes des erreurs expérimentales.

6. L'effet observé est produit presque uniquement par le rayonnement α.

7. L'effet chimique maximum s'évalue à 1011 cc. par curie, soit à 7,58 cc. par curie-heure.

8. L'énergie du rayonnement utilisé à la réaction chimique est de 6,7 pour 100.

9. Cette énergie est de même ordre de grandeur que celle utilisée dans le cas de la décomposition de l'eau, alors que la quantité de matière décomposée est environ 4 fois plus grande.

10. Le rapport $\frac{M\infty}{N\infty}$, dans le cas étudié, est très vraisemblablement voisin de 2,65 et certainement supérieur à 1,92. Une détermination expérimentale de l'ionisation relative du gaz H_2S est désirable.

11. Quel que soit le rapport $\frac{M\infty}{N\infty}$ définitivement établi, sa valeur serait de beaucoup supérieure à 1 et incompatible avec l'application de la loi de Faraday.

12. La vitesse de la décomposition est de même ordre de grandeur à — 190°, dans H_2S solide et à + 18°, dans le H_2S gazeux. A des températures supérieures, la vitesse de la décomposition décroît. A 95°, elle est de 0,82 et à 220° de 0,70 de sa valeur à 18°.

13. Cette diminution ne peut pas s'expliquer par l'union spontanée du soufre et de l'hydrogène, mais a d'autres causes, lesquelles feront l'objet d'une étude ultérieure.

Chap. II. — Décomposition du gaz ammoniaque.

§ 1. — *Orientation des recherches.* — Les recherches sur le gaz ammoniac dérivent directement des précédentes. Au point de vue expérimental, l'appareillage employé peut être appliqué sans la moindre modification, puisque l'ammoniaque est un gaz facilement liquéfiable alors que les produits de sa décomposition sont des gaz permanents. Au point de vue théorique, l'ammoniaque présente quelques particularités, qui le distinguent du gaz H_2S et sont susceptibles de lever des difficultés signalées au cours de la recherche précédente.

La réaction $2NH_3 = N_2 + 3H_2$ se poursuivant dans un milieu gazeux homogène, on est à l'abri des dépôts solides, susceptibles de passer à l'état de vapeur à des températures plus élevées et masquer la véritable marche de la réaction. D'autre part, le milieu homogène gazeux facilite l'étude de la réaction inverse. Ainsi M. F. L. Usher[1] a pu montrer que la décomposition radiochimique de l'ammoniaque est pratiquement irréversible, la quantité de gaz NH_3 recombiné ne dépassant jamais 1 pour 100.

L'ammoniaque est un corps fortement exothermique. La réaction $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ dégage 12000 cal. environ[2].

Au point de vue d'équilibre avec les produits de sa décomposition, il est moins stable que le gaz H_2S. D'après les travaux effectués par le Prof. Haber et ses élèves[3] j'ai calculé le pourcentage d'ammoniaque correspondant à p initial réduit à 0° égal à 760 mm. et à des températures suivantes :

t^0	18°	108°	220°	315
0/0 diss.	2,8 0/0	15,1 0/0	51,0 0/0	78,4 0/0

Pourtant sa résistance à des températures élevées est grande. Dirigé à travers un tube en verre chauffé à 760°, il ne subit qu'une décomposition insignifiante[4]. Par contre, en présence des catalyseurs, sa décomposition à cette température est complète.

§ 2. *Résultats expérimentaux obtenus.* — Quatre expériences ont échoué par suite de la perte en émanation au cours de l'extraction. Ce n'est qu'en prenant les précautions indiquées que j'ai réussi à parer à cet inconvénient.

Les résultats obtenus ont fait l'objet de deux publications[5]. Je les reproduis, en rectifiant quelques erreurs, signalées depuis.

1. Usher, *loc. cit.*
2. Berthelot, *Ann. Ch. Ph.* (5) **20** 253 1880
3. Tamaru et Ponnaz, Z. El. **21** 89 1915, Maschke, *id.* 129.
4. Ramsey et Young, *J. Ch. Ind.*, 9. 88 1884.
5. Wourtsel, C. R. et *J. Ch. Ph. Russe*, *loc. cit.*

Expérience I.

Ballon B, $V = 43,59$ $R = 2,170$ $Qo = 0,0518$

Numéro de la mesure.	t^0	T	p	v	$2KQo/\lambda$	$2K\infty Qo/\lambda$
1	18°	19,25	2,344	1,970	14,66	29,20
2	18°	26,0	2,319	2,266	14,78	29,67
3	220°	25,0	2,280	4,896	40,23	82,85
4	220°	16,85	2,241	2,992	42,48	88,40
5	18°	30,85	2,212	1,473	13,70	29,00
6	18°	20,85	2,194	0,826	14,04	29,90
7	108°	26,45	2,144	1,640	25,83	56,85
		Moyenne à 18°				29,44
		Moyenne à 108°				56,85
		Moyenne à 220°				86,27

Expérience II.

Ballon A, $V = 41,00$ $R = 1,426$ $Qo = 0,0538$ $t^0 = 18°$

Numéro de la mesure.	T	p	v	$2KQo/\lambda$	$2K\infty Qo/\lambda$
1	19,75	2,498	2,160	15,68	29,99
2	25,85	2,470	2,532	15,34	29,67
3	27,15	2,453	2,049	15,69	30,51
4	14,00	4,949	1,323	22,05 + 0,82	30,12
5	31,10	4,927	2,568	21,79 + 0,82	29,81
6	20,90	7,420	1,452	24,53 + 0,92	30,3
	Moyenne.				30,07

Les trois dernières mesures sont corrigées de la perte en émanation. (La correction est désignée par +.) Dans les mesures II, 1 et II, 3 les gaz extraits sont soumis à l'analyse par combustion avec CuO et P_2O_5. La première analyse a donné $N = 25,4$ p. 100, $H_2 = 74,6$. La seconde $N_2 = 24$ pour 100, $H_2 = 76$.

La fonction $K = f(p)$ présente une allure asymptotique tout à fait analogue à celle observée dans le cas de la réaction précédemment étudiée. Ainsi les résultats de l'exp. II peuvent être exprimés par une équation $2KQo/\lambda = A\left[1 - \frac{a}{p}\right]$ où $a = 1,192$.

et

$A = 2K\infty Qo/\lambda = 29,44$. Avec $Qo = 0,0518$, on a

$$K\infty\lambda = \frac{A}{2Qo} = 279,5.$$

La relation $K = f(Rp)$, laquelle est vérifiée par des expériences suivantes, conduit, pour l'exp. I, au coefficient $a = 1,168$, très voisin du précédent. Pour les mesures faites à 18° on obtient

$$A = 2K\infty Qo/\lambda = 30,07 \quad \text{et} \quad K\infty/\lambda = \frac{2Qo}{A} = 284,2.$$

Les expériences III et IV, faites dans des ballons de capacité beaucoup plus réduite, ont été destinées à la vérification de la relation $K = f(Rp)$. Com-

binée aux précédentes, cette relation aurait donné

$$K = K\infty \left[1 - \frac{c}{Rp}\right] \quad \text{ou} \quad c = 2,533.$$

Ces expériences ont été constituées chacune d'une seule mesure, durant 37 jours. Au bout de ce temps, l'émanation est pratiquement éteinte. Le volume dégagé v satisfait donc à la relation

$$v = 2\int_{t=0}^{t=\infty} KQo\, e^{-\lambda t}\, dt = 2KQo/\lambda$$

Expérience III.

Ballon D. $V = 14,27$. $R = 1,48$, $Qo = 0,0158$, $t = 18^0$ $p = 4,51$.

$$v = 2KQo/\lambda = 4,82.$$

La relation $K = K\infty\left[1 - \frac{2,535}{Rp}\right]$ donne $2\,KQo/\lambda = 3,851$; d'où $K\infty/\lambda = 277,5$.

Expérience IV.

Ballon E. $V = 16,77$ cc. $R = 1,56$, $Qo = 0,0127$, $t = 18^0$, $p = 6,04$.

$$v = 2K\ Qo/\lambda = 5,55.$$

La relation sus-indiquée donne $KQo/\lambda = 3,649$, d'où $K\infty/\lambda = 286,7$. Toutes les quatre constantes concordent d'une façon parfaite.

Les données de l'exp. I montrent que la vitesse de la réaction augmente notablement à des températures croissantes. Afin d'étendre l'intervalle des températures étudiées j'ai entrepris une nouvelle expérience.

Pour éviter la rupture du ballon par suite de l'action simultanée de la température et de la pression, j'ai diminué cette dernière jusqu'à 1,5 atm. Il est facile de voir, que, sous des pressions basses les valeurs KQo/λ calculées à l'aide de la relation précédente seraient trop faibles, et même négatives pour $Rp < c$. On verra que l'effet chimique réellement produit devient alors proportionnel à la pression. Ainsi on obtient $2\,K\,Qo/\lambda\, p =$ Const. Cette relation permet de comparer les mesures faites à des pressions variant par suite de la destruction du gaz. Pour diminuer encore cette correction, j'ai introduit un peu d'ammoniaque au cours de l'expérience même. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous.

Ainsi que l'on voit, l'accroissement entre 18° et 220° est très notable, mais bien moins fort entre 220° et 315°.

Le coefficient $KQo/\lambda\, p$ à 18° est trouvé égal à 10,33. En posant $K = f(Rp)$, on déduit avec $Qo = 0,0857$, K/λ ; $Rp = C = 28,55$.

§ 3. — *Examen des expériences de M. F. L. Usher.* — A) *Méthode manométrique.* — Ainsi qu'il est exposé dans la première partie de cet article, M. Usher trouve que la vitesse de décomposition du gaz am-

Expérience V.

Ballon C, $V = 43,36$ $R = 2,160$ $Qo = 0,0837$

Numéro de la mesure.	t^0	T	p	v	$2\,KQo/\lambda$	$2\,KQo/\lambda p$
1	18°	19,75	1,524	2,082	15,12	9,92
2	315°	29,85	Accident.			
3	18°	22,75	1,424	1,600	14,51 + 0,51	10,51
4	220°	24,00	1,503	4,160	42,40 + 3,16	30,3
5	315°	19,00	1,471	2,904	44,80 + 3,90	32,9
6	18°	27,15	1,433	1,109	14,22 + 0,91	10,55
					Moyenne, expér. 1, 3, 6 =	10,33

moniac en présence des produits de sa décomposition. est proportionnelle à la quantité de l'émanation présente et à la pression partielle du gaz NH_3. En désignant par V_o le volume total initial, par V_t le volume du gaz présent, les deux réduits à 0° et 760 mm., M. Usher exprime les résultats expérimentaux obtenus par une relation. $K(1 - e^{-\lambda t}) = \operatorname{Log} \frac{Vo}{Vo - Vt}$, laquelle se confond avec l'équation d'une réaction de premier ordre.

Les constantes observées baissent au cours de l'expérience, ce qui s'explique par l'absorption de l'hydrogène dégagé dans les parois. Il me semble donc logique de ne retenir que les constantes calculées à partir des mesures des premiers deux jours, alors que la pression partielle de gaz H_2 n'est pas encore considérable et que les constantes restent encore invariables. J'ai justifié ce mode de calcul en calculant, ensuite, es constantes finales non à partir des dénivellations observées, mais à partir des données de l'analyse chimique.

La réaction en question ne saurait être identique avec une réaction de premier ordre, par rapport à la concentration du gaz ammoniac, que si la constante de M. Usher restait indépendante de la quantité initiale de ce gaz et du récipient qui le contient. En réalité, on trouve $K = 0,400$ pour l'expérience II et $K = 0,510$ pour l'exp. III.

On peut mettre en évidence la cause de cet écart, en recalculant les résultats de M. Usher de la façon exposée au debut de cette partie de l'article présent. La quantité de gaz, détruit au début, alors que la réaction se produit encore dans l'ammoniaque pure, est déterminée par la relation $-\frac{dv}{dt} = KQo\, e^{-\lambda t}$.

Si l'on désigne par v_0' le volume initial du gaz, toujours réduit à 0° et 760°, la relation signalée par M. Usher, donne $-\frac{dv'}{dt} = \frac{v'}{v_0'} KQ_0\, e^{-\lambda t}$, dont l'intégrale entre 0 et t est égal à $\ln \frac{v_0'}{v'} = \frac{1}{v_0'} KQ_0 \frac{(1 - e^{-\lambda t})}{\lambda}$ ou bien à $\log \frac{v_0'}{v'} = \frac{1}{v_0' \log e} KQ_0 \frac{(1 - e^{-\lambda t})}{\lambda}$

Si l'on désigne la constante de M. Usher par Ku, et les autres valeurs de façon sus-indiquée on trouve $\log \frac{v_0'}{v'} = Ku\,(1 - e^{-\lambda t})$.

En combinant cette relation avec la précédente, on trouve $Ku = \frac{KQ_0}{\lambda} \cdot \frac{1}{v_0' \log e}$.

Comme l'on voit, la constante Ku est inversement proportionnelle à la masse initiale du gaz et dépend, en outre, de la fonction $K = f(Rp)$. Nous avons signalé, que, dans des récipients suffisamment petits ou sous pression suffisamment faible, on a $K/\lambda : Rp. =$ Const [1].

En posant $v_0' = p V$ et $V = 4/3\,\pi R^3$, on a donc, en réalité $\frac{Ku\,R^2}{Q^0} =$ Const. Les expériences de M. Usher ainsi recalculées sont réunies dans le tableau suivant.

	Expérience II	Expérience III
Volume du récipient V	3,155	2,466
Rayon R	0,91	0,833
p initiale (à 0°)	442,6	287,2
v_i'	1,843	0,909
Ku moyenne 2 jours	0,400	0,510
Ku finale { dénivellations	0,354	0,375
Ku finale { analyses	0,375	0,469
KQo/λ	1,788	1,964
Qo	0,125	0,125
K/λ	14,3	8,55
$C = K/\lambda : Rpo'$	27,0	27,4

Les deux constantes C concordent d'une façon parfaite.

B. *Expérience dans le ballon.*

Les conditions expérimentales de cet essai étant déjà mentionnées, il me semble suffisant de présenter son calcul.

Volume du ballon	2 L environ.
Rayon R	8 cm.
Pression p	260/760
Rp	2,73
$\frac{v}{2} = v_0' - v' = KQ_0/\lambda$	10,9
Qo	0,140
K/λ	78,2
C	28,55

§ 4. — *Discussion des résultats.* Ainsi que nous l'avons vu, les gaz dégagés par la réaction étudiée correspondent, dans mes mesures, à la composition du gaz $N^2 + 3H_2$. La proportion d'ammoniaque décomposé ne dépassant quelques pour 100, on est donc à l'abri de l'absorption d'hydrogène dans les parois signalée par M. Usher, et on peut mettre en évidence que cette réaction se poursuit suivant l'équation $2NH_3 = N_2 + 3H_2$, sans qu'une autre réaction se produise d'une façon notable.

Parmi toutes les séries de mesures, la série II est faite dans des limites de pressions les plus étendues. Elle offre donc d'une façon indépendante les deux valeurs A et a de l'expression $KQo/\lambda = A\left(1 - \frac{a}{p}\right)$.

La série I, faite dans l'intervalle des pressions restreintes, ne constitue pas de nouveau contrôle du coefficient a.

Par contre si l'on calcule à l'aide du coefficient a déjà trouvé et légèrement corrigé, on obtient une nouvelle valeur de la constante A et on obtient la constante $K\infty/\lambda$ d'une façon indépendante. J'adopte comme valeur définitive de cette constante la moyenne des deux séries I et II, égale à 282 cc.

Les expériences III et IV, faites dans les ballons beaucoup plus petits dans le but de vérifier la réaction $K = f(Rp)$, ne sauraient donner en même temps des valeurs indépendantes de la const. $K\infty/\lambda$, que si l'on pouvait déduire la valeur $K\infty Qo/\lambda$ par extrapolation directe à partir des mesures faites sous pressions différentes. Cette tentative a échoué par suite d'un accident. Puisque la constante $K\infty$ est alors calculée à l'aide de la relation $K = K\infty\left(1 - \frac{2,533}{Rp}\right)$ supposée établie, la concordance entre la const. $K\infty/\lambda$ ainsi calculée et celle précédemment déduite ne constitue qu'une vérification de cette relation. La moyenne des expériences III et IV $K\infty/\lambda = 282$ se confond avec la précédente, la vérification est donc faite d'une façon très précise.

Si l'on s'adresse aux mesures faites à des pressions inférieures, on obtient : Série V, $K/\lambda : Rp = 28,55$; série II, Usher $K/\lambda : Rp = 27,0$; série III, Usher $K/\lambda : Rp = 27,4$; expérience dans le ballon, Usher, $K/\lambda : Rp = 28,55$. La concordance de ces nombres est très bonne, si l'on tient compte des différences dans les conditions expérimentales. Graphiquement, ces mesures sont représentées par des points, très voisins d'une droite, passant par le commencement des coordonnées, tangente à la courbe

$$K = K\infty\left(1 - \frac{2,533}{Rp}\right),$$

et dont l'équation serait $K = 0,0987\,K\infty\,Rp$, soit $K/\lambda = 27,84\,Rp$. La relation $K = f\,(Rp)$ se vérifie donc dans toutes les expériences, soit dans la région de la courbe, soit dans la région de la droite, pour les pressions, variables entre 300 mm. et 7,34 atm., et pour des volumes, variables entre 2 cc et 2 litres.

J'ai réuni toutes les expériences, en calculant le rapport $\frac{100\,K}{K\infty}$. Puisque les séries isolées ne condui-

1. Ici, p. représente la pression initiale, alors que dans le paragraphe précédent j'ai introduit $= d\frac{p_1 + p_2}{2}$, ceci parce que pour un faible degré de décomposition on peut remplacer par $v_1' - v_2' = CQ_0R\,\frac{(p_1 + p_2)}{2}\,\frac{\left(c^{-\lambda t_1} - c^{-\lambda t_2}\right)}{\lambda}$ l'expression rigoureuse $v_1' \ln \frac{v_1'}{v_2'} = CQ_0Rp_1\,\frac{\left(e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}\right)}{\lambda}$

sent pas toutes à la valeur $K\infty Qo/\lambda$, j'ai calculé ce rapport en portant des mesures expérimentales isolées de KQo/λ, de la valeur Qo relative à chaque série d'expériences et de la valeur moyenne générale $K\infty/\lambda = 282$. J'ai comparé les rapports ainsi obtenus aux rapports calculés pour $K > 0,45\,K\infty$, en partant de l'équation de la courbe $K = K\infty\left(1 - \frac{2,533}{Rp}\right)$ et pour $K < 0,45\,K\infty$, en partant de l'équation de sa tangente. Ces calculs sont réunis dans le tableau suivant :

Nos de l'expérience et de la mesure.	Rp	$\frac{100\ K}{K\infty}$ Form.	$\frac{100\ K}{K\infty}$ exp.	Écart p. 100
III,U	0,313	3,05	3,09	−1,3
II,U	0,53	5,07	5,23	−3,1
B,U	2,73	27,8	27,0	+3,0
V,3	3,075	31,80	30,35	+4,8
V,6	3,092	32,16	32,49	+5,3
V,I	3,292	32,14	32,44	−1,1
I,6	4,762	48,16	46,94	+2,6
I,5	4,800	47,06	47,68	−0,4
I,2	5,032	50,77	49,68	+2,2
I,1	5,086	50,36	50,21	+0,3
II,3	5,216	51,98	51,57	+0,8
II,2	5,252	50,93	51,89	−1,9
II,1	5,336	51,96	52,44	−0,9
III	6,38	59,3	60,3	−1,6
IV	9,48	74,6	73,3	−1,6
II,5	10,45	75,93	75,90	−1,1
II,4	10,50	75,07	76,00	−0,1
II,6	15,64	83,47	83,90	−0,6

Graphiquement les résultats obtenus sont représentés sur la fig. 8.

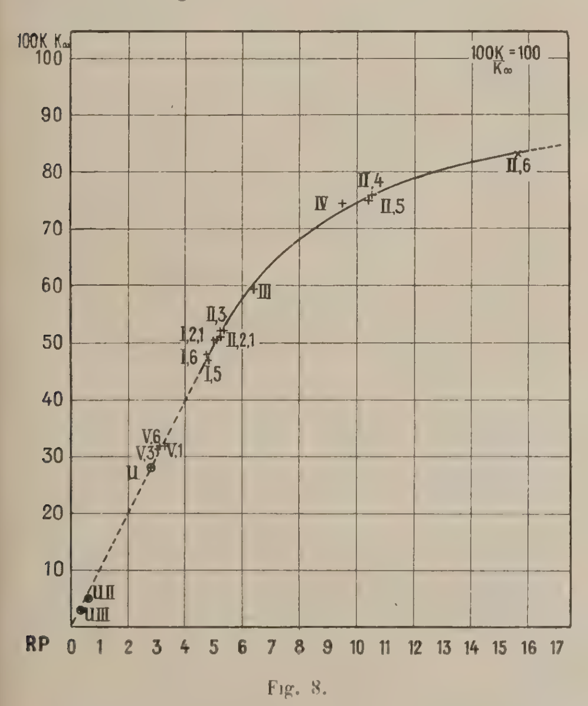


Fig. 8.

L'allure asymptotique de cette courbe fait attribuer la presque totalité de l'effet chimique observé au rayonnement α.

Il est intéressant de remarquer que, dans quelques-unes de mes mesures, le pourcentage d'ammoniaque décomposée ne dépasse 0,5 pour 100, alors qu'il atteint 65 pour 100 dans les expériences de M. Usher. En examinant ce tableau et celui du § I, on voit, que la marche de la décomposition ne varie pas, l'état d'équilibre ordinaire étant dépassé ou non.

Ainsi dans le cas du gaz ammoniac aussi bien que dans le cas du gaz H_2S, l'action radiochimique ne possède aucun caractère catalytique.

Passons à l'examen du coefficient thermique de cette réaction. Si l'on pose $K = 1$ à la température de 18°, on obtient à d'autres températures les valeurs suivantes :

Expérience et mesure.	p arrondi	t^o	K	$\Delta K/\Delta t^o$
I,7	2,1	108°	1,93	
I,4	2,3	220°	2,81	0,0103
V,4	1,5	220°	2,92	0,0083
V,5	1,5	215°	3,19	0,0028

Entre 18° et 220°, l'accroissement est relativement rapide et presque proportionnel aux variations de la température ; entre 220° et 315° il s'atténue brusquement, de sorte que la vitesse de la réaction semble s'approcher à une certaine limite.

Si l'on pose l'ionisation relative i (NH2) égale à 0,95, on obtient à différentes températures les valeurs $\frac{M\infty}{N\infty}$ suivantes :

t^o	18°	108°	220°	315°
$K\infty/\lambda$	282	556	824	900
$M\infty/N\infty$	0,80	1,58	2,33	2,55

Alors qu'à 18° il n'est pas très éloigné de l'unité, il tend vers le triple au-dessus de 300°. De nouveau, la loi de Faraday se montre inapplicable.

§ 5. *Résumé et conclusions.* — 1° L'ammoniaque gazeuse est décomposée par l'émanation du radium en azote et hydrogène sans qu'une autre réaction ait lieu ;

2° Dans l'ammoniaque pure, la réaction se produit suivant l'équation $-\frac{dv'}{dt} = KQ_0 e^{-\lambda t}$;

3° Combinée à la relation trouvée par M. Usher, cette équation montre que, dans le cas où l'ammoniaque reste en présence des produits de sa décomposition, la réaction se poursuivrait d'après une équation différentielle $-\frac{dv'}{dt} = \frac{v'}{v_0'} KQ_0 e^{-\lambda t}$ dont l'intégrale est $\frac{KQ_0}{v_0' \log e} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda t})}{\lambda} = \log \frac{v_0'}{v_0}$;

4° La constante K varie en fonction de la pression du laboratoire et du volume du récipient et tend vers une valeur définie, lorsqu'on a $p = \infty$ ou $V = \infty$;

5° Au-dessus de $K = 0,5 K\infty$, les variations de la constante K peuvent être représentées par une courbe asymptotique, dont l'équation est $K = K\infty\left(1 - \frac{2,535}{Rp}\right)$ au-dessous, par une tangente, passant par le commencement de coordonnées et dont l'équation est $K = 27,84 Rp$;

6° L'allure de la courbe fait attribuer l'effet chimique produit presque exclusivement aux rayons α;

7° L'indépendance de la constante K du degré de décomposition du gaz NH_3 montre que la réaction ne peut être considérée comme catalytique à aucun point de vue;

8° L'effet chimique produit s'évalue à $K\infty/\lambda = 282$ cc. par curie, soit à 2,12 cc. par curie-heure;

9° La proportion de l'énergie du rayonnement utilisée à la réaction chimique est alors évaluée à $\frac{12.000.\ 2,12}{22.415\ \ 97} = 1,2$ pour 100;

10° La vitesse de décomposition augmente avec la température. En la supposant égale à 1 à 18° elle serait égale à 1,97 à 108°, à 2,92 à 220° et à 3,19 à 315°, et semblant tendre ainsi à une certaine limite:

11° Les rapports $\frac{M}{N}$, relatifs aux différentes températures, sont: à 18°—0,80, à 108°—1,58, à 220°—2,53, à 315°—2,55. La loi de Faraday se montre inapplicable aux réactions radiochimiques dans le cas d'ammoniaque comme dans le cas précédent.

Chap. III. — Décomposition du gaz protoxyde d'azote.

§ 1. — *Orientation des recherches.* — Alors que les recherches précédentes ont été portées sur des corps formés avec un grand dégagement de chaleur et parfaitement stables, il me semblait intéressant de passer ensuite à l'étude d'un corps fortement endothermique et dont l'état d'équilibre correspondrait à une dissociation totale. Tel est le gaz N_2O, lequel se décompose en dégageant 20 cal. (Berthelot).

Cependant, ce gaz résiste à une élévation de la température jusqu'à 500° (Berthelot), et ce n'est qu'au-dessus de cette température qu'il commence à se décomposer en azote et oxygène. L'étude quantitative ultérieure a été donnée par Hunter[1]. Ce dernier a trouvé que la décomposition suit, entre 700° et 900°, une équation d'une réaction de second ordre $2N_2O = 2N_2 + O_2$. Cependant, l'auteur a observé aussi la formation des oxydes supérieurs en état de traces d'autant plus distinctes que la température était élevée. Je noterai que MM. Jacquerod et Bogdan[1], en décomposant le protoxyde d'azote avec une spirale en fer, portée à l'incandescence, ont observé des augmentations de pressions qu'ils attribuent à la formation de NO suivant l'équation $N_2O = NO + N$. Les chiffres donnés par les auteurs auraient conduit à des teneurs en NO variables entre 25 pour 100 et 40 pour 100, mais les recherches n'ont pas été poursuivies d'une façon plus détaillée.

1. Hunter *Z. Ph. Ch.* 55 p. 441 1905.

§ 2. — *Méthode expérimentale employée.* — Les essais préliminaires ont montré que le protoxyde d'azote se décompose sous l'influence de l'émanation, en formant de l'azote, de l'oxygène et du peroxyde d'azote.

L'azote et l'oxygène se laissent éliminer par évacuation à basse température, alors que le peroxyde reste retenu avec le protoxyde condensé. Cependant, si l'on connaît la quantité et la composition des gaz dégagés, la quantité de protoxyde détruit et de peroxyde formé se laisse déterminer par les équations suivantes:

$$v(N_2O) = v(N_2) - 2/3\ v(N_2O).$$
$$v(NO_2) = v(N_2) - 4/3\ v(N_2O)\ ^{2}.$$

Pour suivre la réaction d'une façon complète et continue, il est nécessaire d'avoir recours à une méthode chimique permettant d'analyser d'une façon précise les gaz extraits après chaque mesure. Comme absorbant d'oxygène, j'ai choisi le phosphore, en le faisant fondre à l'intérieur du tube K vidé au préalable et en le faisant couler autour de ses parois. Ainsi le phosphore présente une grande surface d'absorption, laquelle peut être facilement renouvelée par une nouvelle fusion. Les gaz soumis à l'analyse séjournent dans l'ampoule durant un quart d'heure, l'extraction de l'azote se fait à l'aide de la pompe P. Ainsi les gaz traités au phosphore ne rentrent pas dans la burette destinée à la mesure du mélange primitif. De cette façon, la méthode reste à l'abri des erreurs signalées par MM. Guye et Germann et dues à l'absorption d'oxygène par les vapeurs du phosphore avant que la mesure de la quantité totale des gaz extraits soit terminée. J'ai contrôlé l'exactitude de la méthode en soumettant à l'analyse de l'air recueilli au milieu du Jardin des Plantes et privé de CO_2 et de l'humidité.

Volume d'air sous 566,4 mm. et à 17,8° — 8,104 cc.
— réduit à . . 760 mm. et à 17,8° — 3,975 cc.
— d'azote sous 543,0 mm. et à 16,5° — 4,376 cc
— d'azote réd. à 760 mm. et à 17,8° — 3,143 cc

pour 100 d'oxygène $\frac{3,975 - 3,143}{3,975} = 20,93$ pour 100

1. Jacquerod et Bogdan, *J. Ch. Ph.*, III, 1905.
2. $v(NO_2)$ est rapporté au volume de la masse totale du peroxyde supposé en état de molécules simples.

Le résultat est en parfait accord avec les meilleures mesures dans ce domaine. La méthode employée me semble donc à l'abri des erreurs notables.

Les manipulations avec le peroxyde d'azote sont un peu délicates à cause des propriétés corrosives de ce corps. L'emploi du tube de communication capillaire permet de parer à cet obstacle. Le contact entre le gaz et le mercure se faisant dans le capillaire, la couche de N_2O forme un tampon, protégeant le mercure de toute attaque par le peroxyde formé dans le ballon. La quantité de peroxyde formé dans le capillaire même est négligeable.

L'expérience terminée, la quantité totale de NO_2 formée peut être controlée à l'aide du nitromètre. Dans ce but, on soude à la canalisation de l'appareillage un flacon barboteur où l'on distille la totalité des gaz liquéfiables contenus dans le ballon.

Alors, on sépare le barboteur et on laisse évaporer la totalité des gaz à travers l'acide sulfurique, versé dans le godet d'un nitromètre. On chasse le reste des gaz par un courant d'air sec et on dose la nitrose formée par le procédé habituel.

§ 3. *Résultats expérimentaux obtenus.* — Au cours des expériences préliminaires, j'ai remarqué que la baisse de la constante K est plus considérable que dans les expériences précédentes. Pourtant l'examen des gaz extraits montre que les pertes en émanation ne se produisent point. D'autre part, des nouvelles quantités de gaz, condensé dans le ballon au cours de la mesure, ne ramenaient pas la constante à sa valeur initiale. La réaction est visiblement ralentie par le peroxyde formé, s'accumulant de plus en plus dans le ballon.

Ainsi la méthode de calcul de la const. K, basée sur la courbe d'extrapolation déduite des mesures successives, devient inapplicable dans le cas présent. Alors, j'ai fait ce calcul en partant d'une formule d'extrapolation approchée, à déduire dans l'article suivant. Si l'on pose $v(N_2O) = KQ_0 \frac{(e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})}{\lambda}$ la constante K déduite à l'aide de cette formule, serait déterminée par une relation

$$K = K\infty \left\{ 1 - \frac{1}{1 + c(s_2 - s_1)} \right\} \left\{ 1 - \frac{1{,}644/s_1}{\left[1 + c\left(\frac{s_2 - s_1}{s_1}\right)\right] Rp} \right\}$$

c signifie la concentration relative du gaz NO_2; s_2 son pouvoir d'arrêt s_1 le pouvoir d'arrêt du gaz N_2O. En introduisant dans les calculs les valeurs numériques $s_2 = 1{,}55$, $s_1 = 1{,}52$, on obtient

$$K = K\infty \left\{ \frac{1 - c}{1 + 0{,}02\,c} \right\} \left\{ 1 - \frac{1{,}082}{1 + 0{,}02\,c} \cdot \frac{1}{Rp} \right\}$$

p représentant toujours la pression partielle du gaz N_2O.

Quelques mesures étaient effectuées à — 78°, alors que le peroxyde est congelé et presque entièrement extrait à la phase gazeuse.

Alors, on a $K = K\infty K = K\infty \left[1 - \frac{1{,}082}{(1-c)Rp}\right]$.

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux de la p. 344.

§ 4. *Discussion des résultats.* — A l'examen de ces tableaux on voit, qu'à 18°, les constantes des premières mesures relatives à différentes séries faites sous pressions variables entre 1,5 et 2,5 atm., et calculées à l'aide de la formule indiquée, concordent d'une façon très satisfaisante, ce qui constitue une vérification de la formule.

Par contre, les mesures successives de chaque série, calculées de même façon, baissent régulièrement, alors même que la différence des pressions extrêmes ne dépasse 0,2 atm. Vers la fin, cette baisse devient moins accentuée, de sorte que la constante $K\infty$ tend vers une certaine limite égale à 0,8 de la constante initiale.

D'autre part, la proportion d'azote, dans les gaz extraits, égale au début à 92 %-93 %, augmente, de sorte que la composition du gaz tend vers l'azote pur.

Il est alors nécessaire d'admettre que le peroxyde d'azote accumulé dans le ballon n'intervient pas seulement comme simple absorbant d'énergie du rayonnement — supposition sur laquelle l'emploi de la formule sus-indiquée est fondée, — mais qu'il intervient aussi comme agent chimique modifiant la marche de la réaction. Cette dernière conception se confirme, en examinant les résultats obtenus à d'autres températures.

A 220°, les deux mesures II,3 et III,4 dépassent de 19,0 % et 20,8 % les moyennes calculées d'après les deux mesures voisines faites à 18°. Le coefficient thermique est alors petit, 0,001 par degrés, mais nettement positif. L'effet chimique initial et maximum, calculé à l'aide de ce coefficient en posant $K\infty/\lambda = 737$ cc. à 18°, serait alors égal à $K\infty/\lambda = 884$. La proportion d'azote dans les gaz extraits est la même qu'à 18°.

En passant aux mesures faites à — 78°, on trouve $K\infty/\lambda = 823$, comme moyenne de trois mesures I,6, III,2 et III,5. Malgré l'abaissement de la température, l'effet chimique est plus grand, parce que le peroxyde est condensé et soustrait à l'action du rayonnement.

Conformément à cette interprétation, la constante $K\infty/\lambda$ reste invariable, la proportion d'azote dans les gaz extraits également invariable et inférieure aux mesures faites à 18°.

Pour mettre en évidence la façon de laquelle interviendrait le peroxyde d'azote, il faudrait examiner

Expérience I.

Ballon A V = 41,00 cc. R = 2,126 cm. Qo = 0,050

Numéro de la mesure.	t^0	T	p	$v(N_2O)$	N_2 %	$v(N_2O)$	$v(NO_2)$	C/100	KQo/λ	$\frac{K\infty Qo}{\lambda}$	$\frac{K\infty}{\lambda}$
1	18°	16,35	1,593	2,462	91,3	2,858	1,220	0,93	24,49	36,3	726
2	18°	29,8	1,551	3,135	96,5	3,961	1,872	3,40	22,44	34,5	690
3	18°	43,5	1,498	3,109	97,1	3,965	1,892	6,58	20,12	32,6	652
4	18°	30,15	1,328	1,524	98,6	1,990	0,974	9,09	18,96	32,1	642
5	18°	21,14	1,665	0,978	98,6	1,277	0,626	9,18	21,93	34,5	690
6	— 78°	19,6	1,476	1,078	91,0	1,247	0,528	0,00	26,47	40,4	808
7	18°	24 jours	1,602	3,910	98,4	5,011	2,326	12,6	17,30	29,4	588

En somme, 20,31 cc. de N_2O ont donné 19,95 cc. de N_2 0,72 cc. de O_2 et 9,84 cc. de NO_2.

Expérience II.

Ballon C V = 42.36 cc. R = 2,16 cc. Qo = 0,0642

Numéro de la mesure	t^0	T	p	$v(N_2O)$	N_2 %	$v(N_2O)$	$v(NO_2)$	C/100	KQo/λ	$\frac{K\infty Qo}{\lambda}$	$\frac{K\infty}{\lambda}$
1	18°	16,6	1,534	3,049	92,2	3,592	1,562	1,20	30,70	46,2	720
2	18°	29,75	1,484	3,806	96,4	4,801	2,282	4,32	27,20	42,9	628
3	220°	23,35	1,420	4,440	97,1	5,662	2,702	8,65	28,80	48,9	762
4	18°	31,15	1,384	1,788	98,5	2,330	1,131	12,55	21,90	39,0	600

En tout, 16,39 cc. de N_2O ont formé 12,52 cc. de N_2, 049 cc; O_2 et 7,70 cc. de NO_2.

Expérience III.

Ballon A V = 41,00 cc R = 2,126 cc Qo = 0,0580

Numéro de la mesure.	t^0	T	p	$v(N_2O)$	N %	$v(N_2O)$	$v(NO_2)$	C/100	KQo	$\frac{K\infty Qo}{\lambda}$	$\frac{K\infty}{\lambda}$
1	18°	15,99	1,508	2,804	92,2	3,303	1,412	1,07	29,39	43,4	747
2	— 78°	32,4	1,465	5,653	90,1	6,391	2,636	0,00	32,31	48,9	843
3	18°	21,75	1,475	1,884	96,0	2,365	1,100	7,78	22,61	37,4	645
4	220°	23,9	1,448	1,964	97,5	2,521	1,212	10,00	25,78	44,1	762
5	— 78°	19,1	1,210	1,556	91,0	1,765	0,700	0,00	26,50	47,4	818
6	18°	27,25	1,359	1,171	98,0	1,515	0,712	13,8	19,28	33,8	617

En tout 17,83 cc. de N_2O ont formé 13,97 cc. de N_2, 1,16 cc. de O_2, 7,83 cc. de NO_2. Par l'analyse de contrôle, j'ai trouvé 7,7 cc. de NO_2

Expérience IV.

Ballon C V = 42,36 cc. R = 2,160 cc. Qo = 0,0732 t^0 = 18°

Numéro de la mesure.	Y	p	$v(N_2O)$	N %	$v(N_2O)$	$v(NO_2)$	C/100	KQo/λ	$\frac{K\infty Qo}{\lambda}$	$\frac{K\infty}{\lambda}$
1	15,5	2,540	4,078	92,6	4.829	2,094	0,96	44,03	55,2	756
2	33,15	2,489	5,946	96,7	7,540	3,580	3,68	38,42	50,2	686
3	21,10	2,420	2,895	97,0	3,860	2,102	6,53	36,33	49,0	669
4	23,9	2,377	2,531	97,0	3,223	1,536	8,50	33,55	46,8	639
5	19,0	2,334	1,739	97,8	2,192	1,980	9,83	33,65	47,4	648
6	27,35	2,328	1,996	98,7	2,575	1,210	11,0	32,68	46,9	641

24,22 cc. de N_2O ont formé 18,47 de N_2, 0,91 cc. de O_2 et 11,55 cc. de NO_2

l'origine de ce dernier. Il est peu probable qu'il se soit formé directement par une réaction bi-moléculaire $2N_2O = NO_2 + 3N_2$, mais plutôt, par l'oxydation du gaz NO, ce dernier provenant soit de la réaction $N_2O = NO + N$, soit de la réaction entre les gaz N_2 et O_2 mis en liberté.

Pour vérifier cette supposition, j'ai renfermé dans un ballon scellé de l'air comprimé à quelques atm. avec une forte quantité d'émanation. En quelques jours, la couleur caractéristique de NO_2 apparut, mais la quantité de peroxyde formé était visiblement inférieure à celle formée dans les expériences en question. La formation du peroxyde d'azote par cette voie serait d'autant plus improbable, que les gaz N_2 et O_2 extraits périodiquement, n'atteignent jamais une concentration supérieure à 10 %.

La formation du gaz NO suivant l'équation $N_2O = NO + N$ expliquerait la formation du peroxyde d'azote en forte proportion, mais pas son intervention ultérieure. Admettons maintenant que l'azote provenant par cette voie serait dégagé en partie, à l'état dit actif, dont l'existence, par les dernières recherches, est mise hors de doute.

Cette modification est donc d'une activité chimique remarquable. On sait, notamment, qu'elle est susceptible d'attaquer l'oxyde azotique[1], se combiner avec l'oxygène activé et attaquer aussi le peroxyde d'azote, en formant du NO[2].

Supposons, maintenant, que l'action de l'azote actif se porterait d'abord sur le protoxyde d'azote, de sorte que ce dernier serait attaqué suivant la réaction $N_2O + N = N_2 + NO$. Une partie du protoxyde décomposé serait alors détruit par une réaction secondaire. Au fur et à mesure que le peroxyde formé s'accumule, l'action de l'azote actif se porte aussi sur ce dernier. La quantité de protoxyde détruit par la réaction secondaire est ainsi diminuée; en outre la réaction $NO_2 + N = 2NO$ donne naissance à deux molécules de NO, alors que la réaction $N_2O + N$ ne forme qu'une seule.

Ainsi la quantité d'oxygène, nécessaire à l'oxydation du gaz NO, aurait augmenté, et la quantité d'oxygène libre aurait diminué.

C'est bien ce que l'expérience présente. Il serait cependant trop facile de mettre sur le compte des réactions peu étudiées des phénomènes aussi complexes, aussi je ne donne ces explications que sous titre d'idées d'orientation, susceptibles d'élargir, à l'aide des expériences ultérieures, nos connaissances dans le problème intéressant de l'azote actif.

Il ne nous reste, maintenant, que de calculer le rapport $M\infty/N\infty$. En posant $i = 1,03$ on obtient :

t^0	—78°	18°	220°
$K\infty/\lambda$. . .	823	737	884
$M\infty/N\infty$.	2,16	1,74	2,32

1. Strutt. *Proc. of Ray. Soc.*, A **85** 219 et A **86** 262.
2. Koenig, *Z. f. E. Ch.* **21** 267 1915.

De nouveau, le rapport M/N est supérieur à l'unité. Cependant, en vue de la complexité de la réaction, ce calcul ne présente qu'un intérêt secondaire.

§ 5. Résumé et conclusions.

1° Le gaz protoxyde d'azote, soumis à l'action du rayonnement de l'émanation, se décompose en azote, en oxygène et en peroxyde d'azote.

2° La méthode expérimentale employée, combinée à l'analyse chimique rapide, permet de suivre la marche de la réaction d'une façon continue, tout en écartant les inconvénients dus aux propriétés corrosives du peroxyde.

3° Les constantes correspondant à l'effet chimique maximum peuvent être calculées à l'aide d'une formule approchée à partir des premières mesures de chaque série. A 18°, cette constante est trouvée égale à 737 cc.

4° Au cours des mesures successives, la constante $K\infty/\lambda$ diminue régulièrement jusqu'à 0,8 de sa valeur initiale. La proportion d'azote dans les gaz extraits augmente alors depuis 92 % — 93 % jusqu'à 98 % — 99 %.

5° A 220°, la vitesse de la réaction augmente dans le rapport 1,204 : 1. La constante initiale $K\infty/\lambda$ à 220°, calculée à l'aide de ce rapport serait égale à 884. La proportion d'azote dans les gaz extraits reste la même qu'à 18°.

6° A —78°, alors que le peroxyde d'azote est soustrait hors de l'action de l'émanation, la vitesse de réaction est invariable au cours de mesures successives et plus grande qu'à 18°. Dans les gaz extraits, la teneur en azote est invariable et inférieure à celle observée à 18°.

7° L'ensemble des phénomènes observés met en évidence que le peroxyde d'azote accumulé intervient non seulement comme absorbant d'énergie, mais comme agent chimique susceptible de modifier la marche de la réaction.

8° Une expérience spéciale a montré que l'azote se combine avec l'oxygène sous l'influence des rayons α, mais pas en quantité suffisante pour expliquer la formation de la totalité du peroxyde au cours de la décomposition du gaz NO.

9° Il est nécessaire d'admettre que la décomposition du protoxyde d'azote se produit dans deux directions 1) $N_2O = N_2 + O$ et 2) $N_2O = N_2 + NO$, la première étant prédominante. Le peroxyde serait alors formé par union des gaz NO et O_2 mis en liberté.

10° L'ensemble des phénomènes observés est d'accord avec l'hypothèse, d'après laquelle la destruction du protoxyde d'azote serait d'origine secondaire, dû à l'intervention de l'azote en état actif.

11° On calcule les valeurs suivantes du rapport $M\infty/N\infty$: à —78° —2,16, à 18° —1,74, à 220° 2,32.

CHAP. IV. — Décomposition du gaz acide carbonique.

§ 1. *Orientation des recherches.* — L'étude sur l'acide carbonique m'a paru intéressante, ce corps étant excessivement stable. La chaleur de sa formation est supérieure à celle de l'eau. Cependant, alors que l'eau, soumise, à l'état de vapeur, à l'action de l'émanation, ne subit qu'une décomposition insignifiante, l'acide carbonique, dans les conditions des expériences de MM. Cameron et Ramsay, se décompose en dégageant du carbone et de l'oxyde de carbone, en même temps que l'oxygène mis en liberté se combine aussitôt au mercure.

Dans la première série de ces expériences, le dépôt de carbone et d'oxyde de mercure a rendu bientôt les lectures impossibles. Afin de parer à cet inconvénient, la seconde série était faite en présence du phosphore introduit à l'intérieur du tube. En présence de l'émanation, la modification jaune utilisée s'est transformée aussitôt en modification rouge. Néanmoins, l'attaque du mercure était empêchée et les lectures ont pu être poursuivies. On pourrait se demander, pourtant, si le mercure et le phosphore intervenaient comme des simples absorbants d'oxygène, ou s'ils produisent la décomposition de l'acide carbonique eux-mêmes.

Le dispositif expérimental, que j'ai employé aux cours des recherches précédentes, permet de parer à l'inconvénient signalé par MM. Cameron et Ramsay sans faire recours à l'introduction des agents chimiques. Le contact entre le gaz et le mercure se fait alors dans le capillaire, ne contenant qu'une faible fraction de l'émanation présente et canalisant de plus le rayonnement en faisceau étroit, alors que dans les expériences de MM. Cameron et Ramsay le mercure est exposé à la totalité de l'émanation concentrée dans le récipient.

§ 2. *Résultats expérimentaux obtenus.* — Expérience I :

Ballon A. $V = 41,00$, $R = 2,126$, $Qo = 0,057$, $p = 1,99$.

Ballon C. $V = 42,36$, $R = 2,160$, $Qo = 0,65$, $p = 2,05$.

Au bout de 16 heures, j'ai procédé à l'extraction du gaz mis en liberté. Des deux ballons ensemble, je n'ai pu extraire que 0,022 cc. Le gaz extrait fut soumis à l'analyse chimique par combustion avec du I_2O_5 à 70°. Le traitement chimique terminé, on refroidit le tube à analyse à —190°, on extrait les gaz permanents et on extrait ensuite le gaz CO_2, en réchauffant le tube. La quantité de gaz CO_2 extrait se trouvait égale à 0,011 cc., correspondant à la même valeur de CO brûlé.

Dans les conditions de ces expériences, 75 pour 100 environ de l'effet chimique maximum sont réalisés. La constante $K\infty/\lambda$, calculer à partir de ces données serait égale à 0,1 cc. environ, très faible par rapport aux précédents.

Expérience II : La mesure de l'expérience I terminée, j'ai introduit du mercure dans le ballon A. Au bout de 24 heures, la surface du mercure s'est couverte d'un dépôt noir abondant. Le verre autour était également couvert d'un anneau brun, séparé du mercure par quelques mm. de distance. Sur la surface de verre dans le capillaire, quelques mm. au-dessus du ménisque, on pouvait aussi observer un léger dépôt brunâtre, très transparent, mais distinct. Le phénomène s'est passé comme si les particules matérielles frappaient la surface de mercure et abordaient le verre par réflexion, le ménisque faisant l'ombre, protégeant la surface du verre en voisinage immédiat du mercure.

La quantité de gaz extrait était de 0,055 cc., contenant 0,022 cc. de CO, ce qui correspond à $K\infty/\lambda = 0,4$ cc. L'effet observé est 5 fois plus grand que dans l'exp. I.

§ 3. *Discussion des résultats.* — La constante $K\infty/\lambda = 0,1$ cc., calculée à partir des résultats de l'exp. I, est de même ordre de grandeur que celle, déduite des exp. de MM. Duane et Scheuer, des expériences dans la vapeur d'eau. Alors que dans l'acide carbonique, après 16 heures, la quantité de gaz décomposé atteint 1/15000, dans l'eau, après 7 jours d'action, elle atteint 1/3000.

Vu les très faibles proportions du gaz décomposé, on ne saurait expliquer le lenteur de ces réactions, uniquement par recombinaison, que si ces recombinaisons étaient extraordinairement rapides au cas où elles se produiraient dans les mélanges $2CO + O_2$ ou $2H_2 + O_2$ pures.

Cependant, l'étude de la réaction $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, faite par MM. Cameron et Ramsay d'abord, par M. Scheuer après, montre que tel n'est pas le cas. La réaction $2CO + O_2$ présenterait beaucoup d'analogie avec la précédente. Il serait donc logique d'admettre que le rayonnement α exerce des effets beaucoup plus faibles lorsqu'il agit dans les systèmes très stables. Ainsi dans les expériences de M. Cameron et Ramsay la décomposition de l'acide carbonique serait due à l'intervention du mercure et du phosphore. L'examen de la surface du mercure dans l'exp. II le confirme. Il serait intéressant d'entreprendre l'étude sur la décomposition du gaz CO_2 en présence d'un corps réducteur gazeux tel que H_2.

Résumé. — 1° L'acide carbonique gazeux soumis à l'action du rayonnement ne subit qu'une décomposition très lente ;

2° L'effet chimique observé étant considérablement augmenté en présence du mercure, les expériences de MM. Cameron et Ramsay ne représentent pas la véritable marche de la réaction ;

3° La décomposition d'acide carbonique présente

une analogie complète avec la décomposition de la vapeur d'eau.

Résumé général et conclusion.

Au point de vue expérimental, le résumé de cet article peut être formulé de la façon suivante.

1° La discussion des recherches antérieures sur l'action chimique du rayonnement α a montré leur insuffisance;

2° Il en résultait la nécessité d'entreprendre une étude systématique de ces réactions à l'aide d'un procédé précis et rapide, applicable à un grand nombre de cas. Ce procédé fut élaboré;

3° En tout, quatre gaz ont été étudiés : H_2S, NH_3, N_2O, CO_2;

4° Tant que la réaction étudiée n'est pas accompagnée des réactions secondaires, la quantité de matière détruite dans les mêmes conditions de volumes, des pressions et des températures est proportionnelle à la quantité de l'émanation présente. Tel est le cas pour les gaz H_2S et NH_3, dont la décomposition se poursuit suivant les directions les plus simples $H_2S = H_2 + S$ et $NH_3 = N + 3H$;

5° Alors que l'émanation du radium est mélangée à un gaz, l'effet chimique augmente avec les dimensions des récipients et avec des volumes croissants, mais tend vers une certaine limite maxima $K\infty$, correspondant à une utilisation totale de l'énergie du rayonnement. L'influence de deux variables R et p sur l'effet chimique réalisé est reliée par une équation $K = f(Rp)$;

6° Lorsque $K > 0,5\,K\infty$, ces variations sont représentées, à des erreurs expérimentales près, par une courbe, dont l'expression est $K = K\infty\left(1 - \frac{C}{Rp}\right)$. A des valeurs $K < 0,5\,K\infty$, ces variations sont approximativement représentées par une droite, tangente à cette courbe et passant par l'origine des coordonnées;

7° A 18°, l'effet chimique maximum $K\infty/\lambda$ est égal à 1011 cc. pour le gaz H_2S et à 282 cc. pour le gaz NH_3;

8° Dans le gaz H_2S, le coefficient thermique est voisin de 0° entre —180° et + 18°; il est faible et négatif entre 18° et 220°. Pour la réaction $NH_3 = N + 3H$, ce coefficient est positif et bien notable entre 18° et 220. Au-dessus de 220°, il diminue brusquement;

9° La décomposition du gaz protoxyde d'azote se produit avec le dégagement de l'azote, de l'oxygène et du peroxyde d'azote. Elle se poursuit, probablement, dans deux directions $N_2 = N_2O + O$ et $N_2O = NO + N$, la première prédominant. La présence du peroxyde accumulé retarde la réaction et diminue la proportion d'oxygène dégagé à l'état libre. Au début de la réaction, l'effet maximum $K\infty/\lambda$ est trouvé égal à 737 cc. Le coefficient thermique est faible et négatif entre — 78° et + 18°, faible et positif entre 18° et 220°;

10° Contrairement aux expériences de M. Cameron et Ramsay, l'acide carbonique soumis à l'action du rayonnement α, ne subit qu'une décomposition très lente.

Au point de vue théorique, les résultats expérimentaux accumulés ne permettent pas encore d'établir d'une façon définitive la théorie de ces phénomènes. On peut affimer, cependant, que l'effet chimique, observé dans les conditions de mes expériences, est dû principalement aux rayons α et que *la loi de Faraday est inapplicable aux réactions radiochimiques*, le rapport M/N dépassant l'unité dans des cas où la réaction ne possède aucun caractère catalytique.

D'autres conséquences théoriques feront objet d'un article à paraître sous peu. Elles déterminent, en partie, la suite de ce travail, que je me réserve de reprendre dès la reprise de la vie scientifique normale.

Les recherches ont été faites, sous ma propre initiative, au laboratoire de Mme Curie en 1913 et 1914 et interrompues par suite des événements. Je remercie Mme Curie et M. Debierne de l'accueil bienveillant et hospitalier que j'ai trouvé au laboratoire lequel m'a permis de me familiariser rapidement avec le maniement des substances radioactives. Je remercie la Faculté des sciences de Paris pour l'appui moral et matériel qu'il m'a rendu, en m'accordant la bourse Carnegie dans l'année 1913-1914, sans laquelle l'exécution de cette recherche m'aurait été impossible. Aussi est-il permis d'exprimer ma vive reconnaissance à mon Maître, M. le Professeur Ph.-A. Guye, pour le soutien moral qu'il n'a jamais cessé de m'accorder.

[Manuscrit reçu le 1er Juillet 1919.]

Sur l'énergie libre et l'hypothèse de Nernst

(Suite et fin).

Par A. BOUTARIC

[Faculté des Sciences de Montpellier, laboratoire de Physique].

Chap. V. — Application de l'hypothèse de Nernst aux systèmes gazeux homogènes.

20. — Nous nous proposons de reprendre l'application qu'a faite Nernst de son hypothèse aux systèmes gazeux homogènes, en insistant sur l'extrapolation considérable qu'elle suppose.

Considérons la réaction

$$(1)\quad n_1B_1 + n_2B_2 + \ldots = n'_1B'_1 + n'_2B'_2 + \ldots$$

se produisant en système condensé, c'est-à-dire partant des corps B_1, B_2,... pris à l'état liquide sous leurs pressions de vapeur respectives à T°, pour aboutir aux corps B'_1 B'_2,... pris également sous leurs pressions de vapeur à la même température. Nous avons établi au chapitre précédent que la diminution d'énergie libre entraînée par la réaction est :

$$(2)\quad A = RT\log_e K - RT\log_e \frac{C'^{n'_1}_1 \,.\, C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n_1}_1 \,.\, C^{n_2}_2 \ldots}$$

K désignant la constante d'équilibre relative à la réaction effectuée à T° en système gazeux dilué et C'_1, C'_2... C_1 C_2... les concentrations des vapeurs saturées de chacun des constituants.

L'équation (2) n'a un sens que si la température T est inférieure à la plus faible température critique des constituants, soit — 242° C., température critique de l'hydrogène, pour la réaction

$$2H^2 + O = 2H^2O.$$

Dans le cas contraire, il n'est pas possible d'envisager les constituants à l'état de vapeur saturée et les concentrations C ne correspondent à rien de réel. On sait d'ailleurs que la courbe des densités d'une vapeur présente une tangente verticale au point critique en sorte qu'on ne peut l'extrapoler au delà de ce point.

L'équation (2) donne :

$$(3)\quad RT\log_e K = A + RT\log_e \frac{C'^{n'_1}_1 \,.\, C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n}_1 \,.\, C^{n_2}_2 \ldots}$$

Pour les réactions s'effectuant entre systèmes condensés, l'hypothèse de Nernst indique que l'énergie libre est de la forme :

$$(4)\quad A = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2}T^3 - \ldots$$

Le terme $RT\log_e \frac{C'^{n_1}_1 \,.\, C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n_1}_1 \,.\, C^{n_2}_2 \ldots}$ peut s'exprimer en fonction des coefficients relatifs à la chaleur interne de vaporisation λ des constituants. Si l'on pose :

$$(5)\quad \lambda = a + bT + cT^2 + dT^3 + \ldots$$

l'application de la formule de Clapeyron donne :

$$(6)\quad \log_e C = -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R}\log_e T + \frac{c}{R}T + \frac{d}{2R}T^2 + \ldots + i,$$

la constante d'intégration i étant caractéristique de la substance envisagée (*constante chimique*).

On a donc :

$$(7)\quad RT\log_e \frac{C'^{n'_1}_1 \,.\, C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n_1}_1 \,.\, C^{n_2}_2 \ldots} = -\Sigma na$$

$$+ \Sigma nbT\log_e T + \Sigma ncT^2 + \Sigma\frac{nd}{2}T^3 + \ldots + \Sigma nRTi$$

les constituants qui figurent au second membre de l'équation (1) s'introduisent sous le signe Σ avec le signe +; ceux qui figurent au premier membre s'introduisent avec le signe —.

Les chaleurs latentes de vaporisation n'ayant d'existence réelle qu'au-dessous du point critique, on retrouve que l'équation (7) n'a de sens que dans les mêmes conditions.

En portant dans (3) les valeurs de A et de $RT\log_e \frac{C'^{n'_1}_1 \,.\, C'^{n'_2}_2 \ldots}{C^{n_1}_1 \,.\, C^{n_2}_2 \ldots}$ fournies respectivement par les équations (4) et (7) on obtient une première expression de $RT\log_e K$:

$$(8)\quad RT\log_e K = -\Sigma na + \Sigma nbT\log_e T + \Sigma ncT^2$$

$$+ \Sigma\frac{nd}{2}T^3 + \ldots + \Sigma nRTi + U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2}T^3 - \ldots$$

On peut en obtenir une deuxième à partir de l'isochlore de réaction :

$$(9)\quad -\frac{U'}{RT^2} = \frac{d\log_e K}{dT}$$

U' désignant la diminution d'énergie totale dans la réaction homogène portant sur les constituants gazeux pris à T°. Posons :

$$(10)\quad U' = U'_0 + \alpha'T + \beta'T^2 + \gamma'T^3 + \ldots$$

l'intégration de l'équation (9) fournit alors :

$$(11)\quad RT\log_e K = U'_o - \alpha' T\log_e T - \beta' T^2 - \frac{\gamma'}{2}T^3 - \ldots + RTI$$

I désignant une constante d'intégration sur laquelle les deux lois de la thermodynamique n'indiquent rien. Jusqu'ici, la seule méthode pour le calcul de I était la mesure réelle de K à une température déterminée.

L'identification des relations (8) et (11) fournit un certain nombre de relations parmi lesquelles celle-ci :

$$I = \Sigma\, ni.$$

Toutefois, l'identification n'est légitime qu'au-dessous du point critique du constituant le plus difficilement liquéfiable, c'est-à-dire au-dessous de — 242° C pour le système

$$2H^2 + O^2 = 2H^2O.$$

Comme la réaction, dans le système gazeux homogène précédent, ne commence à être sensible que vers 1600° C, un intervalle de 1900° environ sépare les températures pour lesquelles la relation est établie de celles auxquelles on l'applique : il faut admettre, en effet, que l'expression (8) de $RT\log_e K$ obtenue au-dessous de — 242° C, est encore valable pour les températures supérieures de 1500 à 2000° à la précédente. Il y a là, comme on voit, une extrapolation singulièrement hardie.

Chap. VI. — **Remarques sur quelques formules déduites de l'hypothèse de Nernst.**

21. — Considérons des transformations relatives à des systèmes monovariants pour lesquels on ait

$$\frac{\partial A}{\partial v} = o\,[1].$$

L'équation thermodynamique fondamentale (**10**), qu'on peut prendre sous la forme

$$(1)\qquad A - U = T\frac{dA}{dT},$$

jointe aux hypothèses de Nernst

$$(2)\qquad (\lim A)_{T=o} = (\lim U)_{T=o} = U_o,$$

$$(3)\qquad \left(\lim\frac{dA}{dT}\right)_{T=o} = \left(\lim\frac{dU}{dT}\right)_{T=o} = o,$$

permet d'établir la forme générale des fonctions U et A. On obtient :

$$(4)\qquad U_T = U_o + \beta T^2 + \gamma T^3 + \delta T^4 + \ldots$$

$$(5)\qquad A_T = U_o - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2}T^3 - \frac{\delta}{3}T^4 - \ldots$$

les coefficients U_o, β, γ, δ,... dépendant de la transformation envisagée.

Nous désignons constamment par θ, dans la suite, la température de transformation, c'est-à-dire la température pour laquelle la variation d'énergie libre A s'annule.

En augmentant le nombre des termes dans les formules (4) et (5) on augmentera également la précision avec laquelle elles traduisent les données expérimentales. Pratiquement on pourra le plus souvent limiter ce nombre à deux ou trois.

Les types d'équations qu'on rencontre généralement sont les suivants :

$$(I)\quad \begin{cases} U_T = U_o + \beta T^2 \\ A_T = U_o - \beta T^2 \end{cases}$$

$$(II)\quad \begin{cases} U_T = U_o + \beta T^2 + \gamma T^3 \\ A_T = U_o - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2}T^3 \end{cases}$$

$$(III)\quad \begin{cases} U_T = U_o + \beta T^2 + \gamma T^n \\ A_T = U_o - \beta T^2 - \frac{\gamma}{n-1}T^n \quad \text{avec } n > 3 \end{cases}$$

Nous nous proposons d'envisager ici quelques particularités de ces équations.

22. — **Étude des équations I.** — Considérons les équations (I) :

$$(I)\quad \begin{cases} U_T = U_o + \beta T^2 \\ A_T = U_o - \beta T^2. \end{cases}$$

a) L'application du premier principe de la thermodynamique indique immédiatement que la dérivée $\frac{dU}{dT}$ est égale à la différence $c - c'$ des capacités calorifiques du système avant et après la transformation. On a donc :

$$(6)\qquad c - c' = \frac{dU}{dT} = 2\beta T.$$

La différence $c - c'$ des capacités calorifiques du système avant et après la transformation est proportionnelle à la température absolue T *sous laquelle s'effectue la transformation ; elle s'annule au zéro absolu.*

b) A la température de transformation θ, pour laquelle A s'annule, on a :

$$(7)\qquad U_\theta = U_o + \beta\theta^2.$$

$$(8)\qquad o = U_o - \beta\theta^2.$$

U_θ désignant la chaleur dégagée par la transformation à la température θ.

On en déduit :

$$(9)\qquad U_\theta = 2U_o.$$

1. Il semble bien que ces transformations soient les seules pour lesquelles Nernst ait tenté des vérifications expérimentales.

La chaleur dégagée à la température de transformation est égale au double de la chaleur dégagée au zéro absolu.

D'autre part, on a, d'après la formule (6) :

$$2\beta\theta = c_0 - c'_0$$

c'est-à-dire,

$$(10) \qquad \beta = \frac{c_0 - c'_0}{2\theta}.$$

En portant dans l'équation (8) on obtient :

$$o = U_o - \frac{c_0 - c'_0}{2\theta}\theta^2$$

d'où l'on tire,

$$(11) \qquad \theta = \frac{2U_o}{c_0 - c'_0} = \frac{U_0}{c_0 - c'_0}.$$

La température de transformation θ est égale au quotient de la chaleur dégagée à cette température par la différence des capacités calorifiques du système avant et après la réaction. Aussi bien a-t-on une relation entre trois grandeurs θ, U_0 et $c_0 - c'_0$, de laquelle on peut tirer l'une d'elles si les deux autres sont connues.

D'ailleurs, pour le calcul de θ, il suffit de connaître U et $c - c'$ à une température quelconque T. De l'équation (8) on tire, en effet,

$$\theta^2 = \frac{U_o}{\beta} = \frac{U_T - \beta T^2}{\beta}$$

et comme, d'après (6), β est égal à $\frac{c - c'}{2T}$, on a :

$$(12) \qquad \theta^2 = \frac{2U_T}{c - c'}T - T^2,$$

relation qui permet de calculer θ.

La température absolue θ étant essentiellement positive, on a donc :

$$\frac{2U_T}{c - c'} - T > o$$

c'est-à-dire,

$$(13) \qquad U_T > \frac{T}{2}(c - c').$$

La relation (13) fait connaître une limite inférieure de la chaleur que dégage une réaction, limite d'autant plus rapprochée de la valeur réelle que θ est plus faible. On en tire également que la différence $c - c'$ entre les capacités calorifiques du système avant et après la transformation est certainement négative si la transformation dégage de la chaleur ($U_T < 0$).

c) Formons la somme U + A :

$$(14) \qquad U_T + A_T = 2U_o = U_0.$$

Une transformation n'est possible que si la diminution A d'énergie libre est positive. D'où

$$(15) \qquad U_T < U_0.$$

La chaleur dégagée à une température quelconque, T, est inférieure à la chaleur dégagée au point de transformation.

d) On peut établir une équation réduite valable pour toutes les transformations qui sont représentées convenablement par le groupe d'équations (I).

Divisons par U_0 les deux membres de l'équation

$$U_T = U_o + \beta T^2;$$

on a :

$$\frac{U_T}{U_0} = \frac{U_o}{U_0} + \frac{\beta T^2}{U_0}$$

ce qui, en tenant compte des relations (8) et (9) :

$$U_0 = 2U_o = 2\beta\theta^2,$$

devient :

$$\frac{U_T}{U_0} = \frac{U_o}{2U_o} + \frac{\beta T^2}{2\beta\theta^2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\frac{T^2}{\theta^2}.$$

Si donc l'on pose,

$$u = \frac{U_T}{U_0} \qquad \varepsilon = \frac{T}{\theta},$$

ce qui revient à évaluer la chaleur dégagée à une température quelconque T en fonction de la chaleur dégagée à la température de transformation, et à exprimer les températures par rapport à cette température de transformation, on a :

$$(16) \qquad u = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon^2}{2}.$$

On obtient une relation analogue pour l'énergie libre, soit, en posant $a = \frac{A_T}{U_0}$,

$$(17) \qquad a = \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon^2}{2}.$$

Additionnant les équations (16) et (17) membre à membre, on a :

$$(18) \qquad u + a = 1.$$

23. — Étude des équations (II).

Considérons les équations (II).

$$\text{II} \quad \begin{cases} U_T = U_o + \beta T^2 + \gamma T^3 \\ A_T = U_o - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2}T^3. \end{cases}$$

De la première on tire :

$$(19) \qquad \frac{dU}{dT} = 2\beta T + 3\gamma T^2$$

Au point de transformation la variation A d'énergie libre est nulle. Désignons par U_0 et par K les valeurs que prennent à cette température les fonctions U et $\frac{dU}{dT}$. On a :

$$(20) \qquad U = U_o + \beta\theta^2 + \gamma\theta^3$$

$$(21) \qquad 0 = U_o - \beta\theta^2 - \frac{\gamma}{2}\theta$$

(22) $K = 2\beta\theta + 3\gamma\theta^2.$

Le système des équations (20), (21) et (22) est linéaire par rapport à U_0, β et γ. On en tire :

(23) $$\beta = \frac{U_\theta}{\theta^2} - \frac{K}{2\theta}.$$

(24) $$\gamma = \frac{2}{3}\frac{K}{\theta^2} - \frac{2}{3}\frac{U_\theta}{\theta^3}.$$

(25) $$U_o = \frac{2}{3}U_\theta - \frac{1}{6}K\theta.$$

Portons ces valeurs dans les équations (II). On obtient :

(26) $$\frac{U_T}{U_\theta} = \frac{2}{3} + \frac{T^2}{\theta^2} - \frac{2}{3}\frac{T^3}{\theta^3} - \frac{K\theta}{U_\theta}\left(\frac{1}{6} + \frac{1}{2}\frac{T^2}{\theta^2} - \frac{2}{3}\frac{T^3}{\theta^3}\right).$$

(27) $$\frac{A_T}{U_\theta} = \frac{2}{3} - \frac{T^2}{\theta^2} + \frac{1}{3}\frac{T^3}{\theta^3} + \frac{K\theta}{U_\theta}\left(-\frac{1}{6} + \frac{1}{2}\frac{T^2}{\theta^2} - \frac{1}{3}\frac{T^3}{\theta^3}\right).$$

Posons

$$u = \frac{U_T}{U_\theta} \qquad a = \frac{A_T}{U} \qquad \varepsilon = \frac{T}{\theta}.$$

les équations (26) et (27) deviennent :

(28) $$u = \frac{2}{3} + \varepsilon^2 - \frac{2}{3}\varepsilon^3 - \frac{K\theta}{U_\theta}\left(\frac{1}{6} + \frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{2}{3}\varepsilon^3\right).$$

(29) $$a = \frac{2}{3} - \varepsilon^2 + \frac{\varepsilon^3}{3} + \frac{K\theta}{U_\theta}\left(-\frac{1}{6} + \frac{\varepsilon^2}{2} - \frac{\varepsilon^3}{3}\right).$$

Les mêmes équations réduites s'appliquent à toutes les transformations pour lesquelles $\frac{K\theta}{U_\theta}$ prend la même valeur. On a, au zéro absolu,

$$A_o = U_o = \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{6}\frac{K\theta}{U_\theta}\right)U_\theta.$$

Supposons $\frac{K\theta}{U_\theta}$ supérieur à l'unité :

$$\frac{K\theta}{U_\theta} = 1 + k,$$

on a :

$$U_o = \left(\frac{1}{2} - \frac{k}{6}\right)U_\theta$$

d'où,

$$U_o < \frac{U_\theta}{2}.$$

Si $\frac{K\theta}{U_\theta}$ est au contraire inférieur à l'unité,

$$\frac{K\theta}{U_\theta} = 1 - k$$

on a :

$$U_o = \left(\frac{1}{2} + \frac{k}{6}\right)U_\theta$$

d'où,

$$U_o > \frac{U_\theta}{2}.$$

Si $\frac{K\theta}{U_\theta}$ est égal à l'unité, on a alors :

$$U_o = \frac{U_\theta}{2}$$

et la transformation du système peut être représentée par les équations (I).

24. — Étude des équations (III). Considérons les équations (III) :

$$\text{III} \quad \begin{cases} U_T = U_o + \beta T^2 + \gamma T^n \\ A_T = U_o - \beta T^2 - \dfrac{\gamma}{n-1}T^n. \end{cases}$$

On en déduit :

(30) $$\frac{dU}{dT} = 2\beta T + n\gamma T^{n-1}$$

Désignons toujours par U_θ et par K les valeurs de U et de $\frac{dU}{dT}$ au point de transformation. On a :

(31) $$U_\theta = U_o + \beta\theta^2 + \gamma\theta^n.$$

(32) $$0 = U_o - \beta\theta^2 - \frac{\gamma}{n-1}\theta^n$$

(33) $$K = 2\beta\theta + n\gamma\theta^{n-1}.$$

Le système des équations (31), (32) et (33) conduit aux valeurs suivantes de U_o, de β et de γ :

(34) $$\begin{cases} U_o = -\dfrac{K\theta}{2n} + U_\theta\dfrac{n+1}{2n} \\ \beta = \dfrac{n-1}{2(n-2)}\dfrac{U_\theta}{\theta^2} - \dfrac{K}{\theta}\dfrac{1}{2(n-2)} \\ \gamma = \dfrac{n-1}{n(n-2)}\dfrac{K}{\theta^{n-1}} - \dfrac{n-1}{n(n-2)}\dfrac{U_\theta}{\theta^n} \end{cases}$$

qui, portées dans les équations (III), fournissent les équations réduites :

$$u = \frac{n+1}{2n} + \frac{n-1}{2(n-2)}\varepsilon^2 - \frac{n-1}{n(n-2)}\varepsilon^n + \frac{K\theta}{U}\left[-\frac{1}{2n} - \frac{\varepsilon^2}{2(n-2)} + \frac{n-1}{n(n-2)}\varepsilon^n\right].$$

$$a = \frac{n+1}{2n} - \frac{n-1}{2(n-2)}\varepsilon^2 + \frac{\varepsilon^n}{n(n-2)} + \frac{K\theta}{U}\left[-\frac{1}{2n} + \frac{\varepsilon^2}{2(n-2)} - \frac{\varepsilon^n}{n(n-2)}\right]$$

La même réduite convient encore pour toutes les transformations caractérisées par la même valeur de $\frac{K\theta}{U_\theta}$.

Chap. VII. — Application des formules déduites de l'hypothèse de Nernst au calcul du rapport entre la pression de vapeur d'un solide et celle du liquide surfondu à la même température.

25. — La diminution d'énergie libre déterminée

par la solidification d'une molécule-gramme d'un liquide surfondu est :

$$(1) \qquad A_T = RT \log_e \frac{p_1}{p_2}$$

p_1 et p_2 désignant respectivement les pressions de vapeur du liquide surfondu et du solide à la température T. (§ **13** et **14**).

On a donc :

$$(2) \qquad \log_e \frac{p_1}{p_2} = \frac{A_T}{RT}.$$

Explicitons A_T en tenant compte des relations indiquées au chapitre précédent.

a) D'après les équations (I), on a :

$$(3) \qquad A_T = U_o - \beta T^2 = \frac{U_\theta}{2} - \frac{U_\theta}{2}\frac{T^2}{\theta^2}.$$

D'où

$$(4) \quad \log_e \frac{p_1}{p_2} = \frac{U_\theta}{2RT}\left(1 - \frac{T^2}{\theta^2}\right) = \frac{U_\theta}{2R\theta^2}\frac{\theta^2 - T^2}{T}.$$

b) D'après le système des équations (II), on a :

$$(5) \qquad A_T = U_o - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3$$

qui peut s'écrire (§ **23**), en posant $\frac{K\theta}{U_\theta} = \alpha$,

$$(6) \quad A_T = U_\theta \left[\frac{2}{3} - \frac{\alpha}{6} + \left(\frac{\alpha}{2} - 1\right)\frac{T^2}{\theta^2} + \frac{1-\alpha}{3}\frac{T^3}{\theta^3}\right].$$

On a donc :

$$(7) \quad \log_e \frac{p_1}{p_2} = \frac{U_\theta}{RT}\left[\frac{2}{3} - \frac{\alpha}{6} + \left(\frac{\alpha}{2} - 1\right)\frac{T^2}{\theta^2} + \frac{1-\alpha}{3}\frac{T^3}{\theta^3}\right].$$

Cette dernière formule fait intervenir la différence K entre les capacités calorifiques d'une molécule-gramme du corps à l'état solide et à l'état liquide.

26. — On pourrait utiliser d'autres relations pour le calcul de $\frac{p_1}{p_2}$.

Supposons constante, dans un intervalle restreint de température, la différence K entre les capacités calorifiques moléculaires du solide et du liquide :

$$(8) \qquad \frac{dU}{dT} = K.$$

De l'équation

$$(9) \qquad A - U = T\frac{dA}{dT}$$

on tire,

$$(10) \qquad \frac{d^2A}{dT^2} = -\frac{1}{T}\frac{dU}{dT} = -\frac{K}{T}.$$

Une première intégration donne :

$$(11) \qquad \frac{dA}{dT} = -K \log_e T + \text{const.}$$

Pour calculer la valeur de la constante, remarquons qu'au point de transformation θ, l'énergie libre A étant nulle, l'équation thermodynamique (9) fournit :

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_\theta = -\frac{U_\theta}{\theta}.$$

D'où,

$$(12) \qquad -\frac{U_\theta}{\theta} = -K \log_e \theta + \text{const.}$$

Retranchons membre à membre les équations (11) et (12) :

$$(13) \qquad \frac{dA}{dT} = -\frac{U_\theta}{\theta} - K \log_e T + K \log_e \theta$$

et, par une nouvelle intégration,

$$(14) \quad A_T = -T\left(\frac{U_\theta}{\theta} - K \log_e \theta\right) - K(T \log_e T - T) + \text{const.}$$

Écrivons que A s'annule pour $T = \theta$,

$$(15) \quad o = -U_\theta + K\theta \log_e \theta - K\theta \log_e \theta + K\theta + \text{const.}$$

$$\text{const.} = U_\theta - K\theta$$

et, par suite,

$$(16) \quad A_T = -T\left(\frac{U_\theta}{\theta} - K \log_e \theta\right) - K(T \log_e T - T) + U_\theta - K\theta$$

$$= (U_\theta - K\theta)\left(1 - \frac{T}{\theta}\right) - KT \log_e \frac{T}{\theta}$$

d'où,

$$(17) \quad \log_e \frac{p_1}{p_2} = \frac{U_\theta - K\theta}{R\theta}\left(\frac{\theta}{T} - 1\right) - \frac{K}{R}\log_e \frac{T}{\theta}.$$

Des trois formules (4), (7) et (17), la plus simple et la plus commode à appliquer est certainement la première. Les deux autres font intervenir la différence K des capacités calorifiques, généralement assez mal connue.

27. — Vérifications expérimentales de la formule (4). — Les pressions de vapeur p_1 et p_2 relatives au liquide surfondu et au solide n'ont été mesurées que pour un petit nombre de corps : l'eau, le benzène, l'acide formique sont les seuls que cite le *Recueil de constantes physiques*, publié par la Société française de physique.

Eau. — Les données du calcul sont :

$$\theta = 273 - 0{,}00475,$$

soit très sensiblement 273.

$$U_\theta = 79{,}2 \times 18$$ [1]

La formule (4) devient, après introduction des logarithmes vulgaires,

$$(18) \qquad \log_{10} \frac{p_1}{p_2} = 2091 . 10^{-6} . \frac{\theta^2 - T^2}{T}.$$

1. A. Leduc, C. R., **142** (1906) 46.

Le tableau I donne les valeurs de p_1 et de p_2 observées par K. Scheel et W. Heuse[1] à diverses températures et les valeurs de p_1 calculées à partir des valeurs de p_2 par application de la formule (18). L'accord est excellent et il est tout aussi bon qu'avec les formules empiriques et plus complexes proposées par K. Scheel et Heuse et par différents auteurs[2].

Tableau I.

t	p_2 au-dessus de la glace.	p_1 (au-dessus de l'eau surfondue).	
		Observée.	Calculée.
0	4,579mm	4,579mm	4,579mm
— 2	3,885	3,958	3,961
— 4	3,288	3,415	3,418
— 6	2,776	2,942	2,943
— 8	2,337	2,525	2,527
— 10	1,963	2,160	2,165
— 12	1,644	1,843	1,850
— 15	1,253	1,445	1,454

Benzène. — Les données nécessaires au calcul sont[3] :

$$U_0 = 2,556$$
$$\theta = 278,58,$$

d'où

$$\log_{10} \frac{p_1}{p_2} = 3317.10^{-6} \frac{\theta^2 - T^2}{T}. \tag{19}$$

Le tableau II renferme les valeurs de p_1 et de p_2 observées par Ferche à diverses températures et les valeurs de p_1 calculées à partir des valeurs de p_2 au moyen de la formule (19). Les écarts sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

Tableau II.

t	p_2 benzène solide.	p_1 (benzène liquide).	
		Observée.	Calculée.
5°58 C	36,06mm	36,06mm	36,06mm
5	34,65	34,88	34,94
4	32,32	33,02	33,12
3	30,03	31,24	31,23
2	28,08	29,80	29,65
1	26,18	28,00	28,08
0	24,42	26,48	26,60

Acide formique. — Les données nécessaires au calcul sont :

$$U_0 = 2,438$$
$$\theta = 281,5$$

1. K. Scheel et W. Heuse, *Ann. der Phys.*, IV, **29** (1909) 723.
2. Notamment : Kolacek, *Wied. Ann.* **29** (1886) 347, Juhlin, *Bihang till Kongl. Svenska Vetenskaps-Akad. Handlingar*, 1892, t. XVII, Afd I. n° 1 ; Thiesen, *Ann. der Phys. und Chem.*, **67** (1899) 690.
3. Ferche, *Wied. Ann.*, **44** (1891) 265.

d'où,

$$\log_{10} \frac{p_1}{p_2} = 3563.10^{-6} \frac{\theta^2 - T^2}{T}. \tag{20}$$

Le tableau III donne les valeurs de p_1 et de p_2 observées par Kahlbaum[1] à diverses températures et les valeurs de p_1 calculées à partir des valeurs de p_2 au moyen de la formule (20). Ici les valeurs expérimentales diffèrent nettement des valeurs calculées. Mais les mesures semblent erronées et mériteraient d'être reprises. En effet, la chaleur de fusion calculée par la différence entre la chaleur de volatilisation du liquide surfondu et la chaleur de sublimation du solide déduites des courbes de pression de vapeur est supérieure au double de la valeur expérimentale ; on a :

$$L = \frac{R\theta^2}{p_1} \frac{dp_1}{dT} - \frac{R\theta^2}{p_2} \frac{dp_2}{dT} = 4950.$$

Tableau III.

t	p_2 (ac. form. sol.).	p_1 (ac. form. liq.).	
		Observée.	Calculée.
8° C	17,0mm	17,5mm	17,1mm
6	14,1	15,4	14,5
4	11,6	13,7	12,4
2	9,7	12,1	10,7

28. — L'application des formules (7) ou (17) soulève une difficulté qui tient à ce qu'on connaît souvent très mal la différence K des capacités calorifiques moléculaires du solide et du liquide à la température θ. Ainsi, pour les chaleurs spécifiques du benzène on trouve dans les recueils les valeurs suivantes :

0° solide { 0,360 (Pickering).
0,397 (Mills et Mac Rac).

10° liquide { 0,4066 (Pickering).
0,3402 (de Heen et Deruyts).

Il est difficile d'espérer aucune précision d'un calcul utilisant des valeurs aussi discordantes.

29. — Maximum de la différence $p_1 - p_2$. — Les valeurs de p_1 et p_2 sont égales à la température θ Elles le sont encore au zéro absolu où elles s'annulent. Dans l'intervalle, la différence $p_1 - p_2$ doit passer au moins par un maximum.

Posons

$$p_1 - p_2 = x.$$

L'équation (4)

$$\log_e \frac{p_1}{p_2} = \frac{U_0}{2R\theta^2} \frac{\theta^2 - T^2}{T} \tag{4}$$

1. Kahlbaum, *Zeit. Phys. Chem.*, 1894, t. XIII, p 34.

peut s'écrire :

$$(21) \qquad \log_e\left(1+\frac{x}{p_2}\right) = h\frac{\theta^2 - T^2}{T}.$$

h désignant une constante.

Comme x est toujours faible vis-à-vis de p_2 on peut prendre

$$\frac{x}{p_2} = h\frac{\theta^2 - T^2}{T}$$

d'où

$$(22) \qquad x = hp_2\frac{\theta^2 - T^2}{T}.$$

On en tire

$$(23) \qquad \frac{dx}{dT} = h\left[\frac{\theta^2 - T^2}{T}\frac{dp_2}{dT} - \frac{\theta^2 + T^2}{T^2}p_2\right].$$

Le maximum de x a lieu pour $\frac{dx}{dT} = o$, c'est-à-dire pour :

$$(24) \qquad -(\theta^2 + T^2) + (\theta^2 - T^2)\frac{T}{p_2}\frac{dp_2}{dT} = o.$$

On peut écrire :

$$\frac{T}{p_2}\frac{dp_2}{dT} = \frac{\frac{dp_2}{p_2}}{\frac{dT}{T}} = \frac{d\log_e p_2}{d\log_e T};$$

d'ailleurs, dans un intervalle de température peu étendu, les courbes qui représentent $\log p$ en fonction de $\log T$ sont sensiblement rectilignes : la dérivée $\frac{d\log_e p_2}{d\log_e T}$ peut être considérée comme constante. Posons

$$\frac{d\log_e p_2}{d\log_e T} = k.$$

Le maximum a lieu pour

$$-(\theta^2 + T^2) + k(\theta^2 - T^2) = o$$

c'est-à-dire, pour

$$(25) \qquad T^2 = \frac{k-1}{k+1}\theta^2.$$

Dans le cas de l'eau, si l'on utilise, pour le calcul de k, les valeurs de p_2 observées entre 0° et — 10° C, et qu'on prenne :

$$k = \frac{d\log_e p_2}{d\log_e T} = \frac{\log_e p''_2 - \log_e p'_2}{\log_e T'' - \log_e T'} = \frac{36\,238}{1620}$$

on obtient :

$$T = 261^\circ \text{ abs., soit } -12^\circ \text{ C.}$$

Thiesen[1], Scheel et Heuse[2] ont trouvé cette température égale à — 11°,7.

1. Thiesen *Wied, ann.*. **67** (1899) 690; *Ann. der Phys.*, IV, **29** (1909) 1057.

2. Scheel et Heuse, *Ann. der Phys.*, IV, **29** (1909) 723.

30. — Application aux transformations allotropiques du phosphore. — Nous avons essayé d'appliquer les formules précédentes aux transformations allotropiques du phosphore dont les lois expérimentales ont été établies par Troost et Hautefeuille[1], puis par M. Jolibois[2].

1° *Transformation du phosphore rouge en phosphore pyromorphique.* — Nous avons porté sur un graphique les logarithmes des pressions de vapeur p_1 et p_2 du phosphore pyromorphique et du phosphore rouge mesurées par Jolibois[3], et relevé sur les courbes obtenues les valeurs de $\log p_1$ et $\log p_2$ relatives aux températures indiquées dans le tableau IV. Nous avons calculé, dans chaque cas, la valeur du produit $T\log\frac{p_2}{p_1}$ et essayé de représenter les résultats par une relation de la forme

$$T\log\frac{p_2}{p_1} = a - bT^2$$

Pour cela nous avons combiné l'expression obtenue en prenant pour $T\log\frac{p_2}{p_1}$ la moyenne des huit valeurs expérimentales portées dans le tableau IV et pour T^2 la moyenne des huit valeurs de T^2, soit

$$413,2 = a - 432,10^3 . b$$

avec chacune des expressions fournies par les huit couples de valeurs $T\log\frac{p_2}{p_1}$ et de T^2. D'où huit systèmes de deux équations à deux inconnues fournissant huit couples de valeurs a et de b dont la moyenne est :

$$a = 2294$$
$$b = 4,35 . 10^{-3}$$

ce qui donne

$$(26) \qquad T\log\frac{p_2}{p_1} = 2294 - 4,35 . 10^{-3}\, T^2.$$

Nous avons porté dans le tableau IV les valeurs calculées par cette formule.

La valeur de la température de transformation fournie par la formule (26) est ainsi :

$$\theta = \sqrt{\frac{2\,294\,000}{4.35}} = 726^\circ \text{ abs } = 453^\circ \text{ C.}$$

M. Jolibois a trouvé directement 460° C et par extrapolation de ses courbes de pression de vapeur 450° C.

2° *Transformation du phosphore blanc en phosphore rouge ordinaire.*

a) Nous avons également porté sur un graphique

1. Troost et Hautefeuille, C. R. **76**, 1175.

2. P. Jolibois. *Journ. de l'Ecole Polytechnique*, 1911, 2e série, 15e cahier, p. 109.

3. Les valeurs de $\log p_1$ et de $\log p_2$ utilisées sont extraites respectivement des Tableaux VI et V du mémoire de M. Jolibois (*loc. cit.* pp. 146 et 144).

Tableau IV.

T	$\log p_2$	$\log p_1$	$T \log \frac{p_2}{p_1}$ observé.	$T \log \frac{p_2}{p_1}$ calculé par la formule 26.
623° abs.	2,341	1,369	605,6	607
633	2,454	1,574	557	550
643	2,566	1,734	535	497
653	2,6745	2,070	394,4	441
663	2,784	2,2825	332,2	380
673	2,900	2,483	280,6	323
683	3,0755	2,645	293,6	267
688	3,170	2,723	307,5	236

les logarithmes des pressions de vapeur p_3 et p_2 du phosphore blanc et du phosphore rouge, mesurées par Jolibois, et relevé les valeurs de $\log p_3$ et $\log p_2$ qui correspondent aux températures indiquées dans le tableau V. Essayant de représenter les produits $T \log \frac{p_3}{p_2}$ par une expression de la forme

$$T \log \frac{p_3}{p_2} = a - bT^2$$

et combinant pour le calcul de a et de b les couples de valeurs expérimentales de $T \log \frac{p_3}{p_2}$ et T^2 nous avons obtenu la relation

$$(27) \qquad T \log \frac{p_3}{p_2} = 1852 - 2,98.10^{-3} T^2.$$

qui fournit, pour la température de transformation, la valeur

$$\theta = 788° \text{ abs.} = 515° \text{ C.}$$

M. Jolibois indique 610° C. Aussi bien les données expérimentales que nous avons utilisées sont-elles trop peu nombreuses et, semble-t-il, trop peu exactes pour qu'on puisse attendre une grande précision de la formule par laquelle on représente le produit $T \log \frac{p_3}{p_2}$.

Tableau V.

T	$\log p_3$	$\log p_2$	$T \log \frac{p_3}{p_2}$ observé.	$T \log \frac{p_3}{p_2}$ calculé par la formule 27.
563° abs.	2,967	1,373	896	908
573	3,0445	1,502	883,5	875
583	3,122	1,632	869,2	839
588	3,163	1,887	779,6	821

b) Nous avons ensuite essayé de représenter la diminution d'énergie libre dans la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge par une formule à trois termes

$$A = RT \log_e \frac{p_3}{p_2} = a - bT^2 + cT^3.$$

les constantes a, b et c, étant déterminées par les conditions suivantes :

1° A 633° abs. les pressions de vapeur des deux variétés sont (Troost et Hautefeuille) :

$$p_3 = 3,2 \text{ atm}$$
$$p_2 = 0,12$$

d'où
$$A = 4152.$$

2° Au point de transformation des deux variétés, soit 883° abs. (Jolibois), la variation d'énergie libre A s'annule ;

3° A la température ordinaire, un atome gramme de phosphore blanc solide dégage 3700 cal-g en se transformant en phosphore rouge[1] ; la chaleur de fusion d'un atome de phosphore blanc étant 150 cal-g environ, la chaleur de transformation de l'atome gramme de phosphore blanc pris à l'état fondu, à la température ordinaire, soit 280° abs., est

$$3700 + 150 = 3850 \text{ cal-g};$$

d'où pour la diminution U d'énergie totale correspondant à la transformation d'une molécule gramme de phosphore blanc liquide à l'état de phosphore rouge : 15 400 cal.-g.

Les trois équations de condition :

$$4152 = a - 401.10^3 b + 254.10^6 c$$
$$0 = a - 780.10^3 b + 688.10^6 c$$
$$15\,400 = a - 82,9.10^3 b - 119.10^6 c$$

fournissent pour a, b, c les valeurs :

$$a = 15\,264$$
$$b = 48,5.10^{-3}$$
$$c = 32,8.10^{-6}.$$

On a ainsi :

$$RT \log_e \frac{p_3}{p_2} = 15\,264 - 48,5.10^{-3} T^2 + 32,8.10^{-6} T^3$$

et, en passant aux logarithmes vulgaires,

$$(28) \quad T \log_{10} \frac{p_3}{p_2} = 3312,3 - 10,5.10^{-3} T^2 + 7,12.10^{-6} T^3$$

Tableau VI.

T	$T \log \frac{p_3}{p_2}$ formule 28	$\log \frac{p_3}{p_2}$ formule 28	$\log p_2$ (obs. T et H)	$\log p_3$ (calc.)	p_3 (calc.).	p_3 (obs. T et H)
633° abs.	910,3	1,438	$\bar{1}$,089	0,517	3,3 atm.	3,2 atm.
713	555,7	0,779	0,243	1,022	10,3	7,75
760	369,0	0,485	0,833	1,318	20,8	18,0 (à 767°)
783	293,4	0,375	1,033	1,408	25,6	26,2 (à 784°)
804	231,7	0,288	1,204	1,492	31,1	»
823	169,6	0,206	1,491	1,697	49,8	»
850	97,75	0,115	1,748	1,863	73,0	»

Connaissant l'une des valeurs p_2 ou p_3 à une température déterminée, l'équation permet de calculer l'autre.

On sait qu'il est difficile, aux températures élevées, de mesurer les pressions de vapeur du phosphore blanc, la vapeur émise se transformant rapidement en phosphore rouge. La relation (28) permet de les calculer à partir des pressions de vapeur du phosphore rouge. Le tableau VI contient les pressions de vapeur du phosphore blanc déduites des pressions de vapeur du phosphore rouge obtenues par Troost et Hautefeuille ; elles sont notablement supérieures aux valeurs observées directement par les mêmes auteurs.

1. H. Giran, *Thèse*, p. 83.

[Manuscrit reçu le 8 juillet 1919].

Contribution à l'étude du pouvoir absorbant de l'atmosphère terrestre[1]

Par M. A. BOUTARIC

L'influence qu'exerce l'atmosphère sur l'état thermique de notre globe peut être schématisée d'une manière très simple. Pendant le jour, l'atmosphère tamise le rayonnement solaire et en arrête une grande partie. La nuit, elle modère le refroidissement de la surface terrestre. Ces deux actions contribuent à atténuer l'amplitude des variations diurnes de la température.

Nous nous sommes proposé d'étudier quels sont les facteurs dont dépendent les propriétés régulatrices de l'atmosphère et de préciser, à ce point de vue, le rôle de la vapeur d'eau et celui des poussières en suspension.

Vapeur d'eau et poussières, agissant respectivement par absorption sélective et par diffusion, modifient le pouvoir absorbant de l'atmosphère pour le rayonnement solaire, mais l'influence prépondérante appartient aux poussières dont les observations polarimétriques permettent d'apprécier l'importance. Sur le rayonnement nocturne, l'action de ces poussières est insignifiante : de longues séries d'observations simultanées du rayonnement nocturne et de la proportion de lumière polarisée contenue dans la lumière diffusée par le ciel, un peu avant le coucher et un peu après le lever du soleil, n'ont fait apparaître aucune relation entre les deux ordres de phénomènes; par contre, nos observations ont mis en évidence l'influence atténuante très nette de la vapeur d'eau sur le rayonnement nocturne.

Voici le détail des principaux de nos résultats :

1. Une longue série de mesures actinométriques, hygrométriques et polarimétriques nous a permis de comparer :

a) Les intensités calorifiques du rayonnement solaire à différentes heures, pour des journées voisines;

b) Les intensités calorifiques, pour des épaisseurs atmosphériques traversées égales, à diverses époques de l'année;

c) Les intensités reçues, pour des années différentes, aux diverses heures de journées correspondant au même mois et à des quantièmes voisins.

Dans tous les cas, à moins que les états hygrométriques soient trop différents, les quantités de chaleur reçues à la surface du sol, pour des épaisseurs atmosphériques traversées égales ou voisines, varient dans le même sens que les valeurs de la polarisation[2].

2. Des variations analogues s'observent dans les milieux troubles constitués par des particules en suspension dans un liquide. Lorsque les modifications qui surviennent dans un milieu trouble portent sur des particules qui ont des dimensions notables vis-à-vis des longueurs d'onde, une augmentation du nombre de ces particules ou de leur grosseur entraîne une diminution parallèle de l'intensité transmise et de la polarisation. Si les modifications portent sur des particules de faibles dimensions vis-à-vis des longueurs d'onde, la conclusion précédente ne subsiste pas[3].

3. Les modifications dont l'atmosphère est le siège et que traduisent les variations de la polarisation et du pouvoir absorbant portent donc sur des particules dont les dimensions sont au moins de l'ordre des longueurs d'onde. Outre les molécules gazeuses dont le rôle dans la diffusion a été précisé par Lord Rayleigh, il faut envisager l'existence des poussières qui, suivant l'expression imagée de Crova[4], contribuent à former la *vase atmosphérique* dans laquelle nous

1. Résumé d'une *Thèse* présentée à la Faculté des Sciences de Paris (Série A, n° 806, n° d'ordre 1599).
2. A. Boutaric, *Le Radium*, **11** (1914) 15.
3. A. Boutaric, *Le Radium*, **11** (1914) 74.
4. A. Crova, *La constante solaire* (*Rapports présentés au Congrès international de Physique réuni à Paris en* 1900, 3 463.

vivons, surtout aux faibles altitudes. Les résultats de la théorie, relativement au nombre et à la grosseur de ces particules en suspension, ne sont pas en désaccord avec ceux qu'ont fourni les recherches expérimentales d'Aitken, de Langevin, de Chauveau, d'Henriet, etc. Les variations notables du pouvoir absorbant de notre atmosphère, variations que révèlent des polarisations différentes, peuvent s'expliquer en admettant, pour un volume invariable des particules, que leur nombre augmente du dixième de sa valeur, ou, pour un nombre constant de particules, que le rayon de chacune d'elles s'accroît de 1/60e.

4. De bonnes courbes horaires des intensités solaires, relatives à diverses journées conduisent à des valeurs très différentes de la *constante solaire*, suivant les polarisations atmosphériques qui leur correspondent. On s'explique ainsi les discordances entre les résultats obtenus par les observateurs même très exercés qui ont abordé le problème de la détermination de la constante solaire au moyen des seules méthodes pyrhéliométriques.

5. De nombreuses mesures du rayonnement nocturne aux diverses heures de la nuit, pendant un grand nombre de nuits appartenant à tous les mois de l'année, nous ont permis d'indiquer l'allure générale du rayonnement au cours d'une nuit sans nuage : le rayonnement, qui apparaît bien avant le coucher du soleil, passe par un maximum vers ce moment, puis décroît lentement et régulièrement jusqu'au matin. Ce résultat a été confirmé par l'inscription graphique du rayonnement qu'une surface noire, exposée à l'air libre, envoie vers les régions voisines du zénith.

6. Nous avons insisté sur l'interprétation, à notre avis incorrecte, qu'on donne généralement du rayonnement nocturne. Le rôle protecteur de l'atmosphère, au point de vue du refroidissement de la surface terrestre, ne tient pas à ce qu'elle intercepte en partie le rayonnement du sol, mais à ce qu'elle émet un rayonnement compensateur. L'intensité du rayonnement nocturne peut être considérée comme la différence entre l'émission thermique Q de la surface rayonnante et la quantité de chaleur q que cette surface reçoit de l'atmosphère. Nous avons pu, en utilisant un petit nombre de données physiques et météorologiques, établir les formules qui fournissent une valeur approchée du rayonnement nocturne et permettent de rendre compte de ses variations. La concordance approchée entre les résultats du calcul et l'observation peut paraître satisfaisante, étant donnée la complexité du phénomène étudié et le peu de précision des coefficients qui expriment : 1° l'absorption des radiations de grande longueur d'onde par la vapeur d'eau; 2° la décroissance en fonction de l'altitude de la pression de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

7. Nous avons abordé l'étude des échanges qui se produisent, pendant le jour, entre le ciel et une surface noire exposée à l'air libre, mais abritée des rayons solaires directs. Nous nous sommes limité au cas où la portion active du ciel se réduit à une zone restreinte voisine du zénith. Dans ces conditions, le sens des échanges est parfaitement défini : par temps clair, il y a toujours un excès de rayonnement dirigé de la surface noire vers le ciel, même pendant les plus chaudes journées d'été ; l'apparition de nuages augmente le pouvoir diffusif de l'atmosphère et inverse souvent le sens du rayonnement effectif. Ces résultats sont en accord avec les indications de la théorie relativement à l'énergie diffusée par l'atmosphère.

8. Nous montrons enfin, dans un dernier chapitre, que l'existence d'une couche isotherme dans les régions élevées de l'atmosphère peut apparaître comme une conséquence du pouvoir absorbant de cette atmosphère. Si la température décroissait indéfiniment suivant la loi adiabatique, il n'y aurait pas égalité entre l'émission d'une tranche élémentaire d'air et l'absorption que cette tranche exerce sur les rayonnements de la Terre, du Soleil et du reste de l'atmosphère. Dans ces conditions, l'équilibre ne saurait être réalisé. Il devient possible si l'on admet qu'après avoir diminué suivant la loi adiabatique jusqu'à une certaine altitude, la température *demeure ensuite constante* sur une certaine épaisseur.

9. Nous avons été amené, au cours de nos recherches, à préciser les conditions d'emploi d'un certain nombre de dispositifs expérimentaux. C'est ainsi que nous avons étudié la précision des mesures qu'on peut effectuer, dans les meilleures conditions, avec le photopolarimètre de Cornu, appareil excellent, à condition de ne pas lui demander, dans l'évaluation de la proportion de lumière polarisée, la quatrième décimale que certains auteurs n'hésitent pas à fournir. Nous avons donné de l'actinomètre à compensation électrique pour la mesure du rayonnement nocturne une théorie qui nous paraît plus simple que celle d'Angström. Nous avons montré qu'il ne fallait pas avoir une trop grande confiance dans les évaluations fournies par un autre appareil imaginé par Angström, pour l'étude du rayonnement nocturne, l'actinomètre à condensation. Enfin nous avons pu combiner un dispositif simple permettant d'enregistrer le rayonnement d'une surface noire vers les portions du ciel voisines du zénith et la lumière diffusée par ces mêmes portions du ciel.

[Manuscrit reçu le 25 septembre 1919].

RAPPORTS

Potentiels d'ionisation et radiation de résonance
(d'après les recherches récentes)

Par Léon BLOCH

Quels sont les phénomènes qui se passent au moment où un électron rencontre une molécule gazeuse? Le choc obéit-il aux mêmes lois que les chocs entre molécules neutres, tels que les imagine la théorie cinétique? Y a-t-il, au contraire, outre les échanges d'énergie régis par la mécanique classique, des échanges d'énergie électrique, d'énergie rayonnante, d'énergie chimique? Cette question est d'une importance théorique fondamentale. Des idées qu'on se fait à ce sujet dépend l'explication qu'on donnera pour les phénomènes d'absorption des rayons cathodiques, d'émission secondaire, d'ionisation par choc, etc. Nous allons, en suivant autant que possible l'ordre historique, analyser les faits qui ont permis petit à petit d'édifier une Dynamique du choc entre électrons et molécules.

I

Un premier groupe de travaux se rattachant de très près à la question qui nous occupe est dû à J. S. Townsend [1] et à ses élèves. Nous voulons parler des célèbres expériences de Townsend sur l'ionisation par choc et de la théorie établie par ce physicien pour rendre compte de la décharge disruptive. La conception fondamentale de Townsend est la suivante :

1° Sitôt qu'un électron a acquis sous l'action du champ une force vive supérieure à une certaine limite, son choc contre une molécule s'accompagne d'ionisation, c'est-à-dire que la molécule perd un de ses électrons et se transforme en ion positif. La chute de voltage minimum que l'électron doit parcourir librement pour que le phénomène ait lieu s'appelle le *potentiel d'ionisation*.

2° En dessous du potentiel d'ionisation, les chocs entre électrons et molécules ne s'accompagnent d'aucun échange d'énergie électrique. Par contre l'électron perd au moment du choc la totalité de sa force vive, tout se passe comme si le choc était *parfaitement mou*.

3° Dans l'intervalle de deux chocs, il n'y a aucune action mutuelle des électrons et des molécules. L'électron se comporte comme une masse ponctuelle se déplaçant avec une très grande vitesse au milieu des molécules à peu près immobiles : il possède, conformément à la théorie cinétique des gaz, un *parcours moyen* égal à $4\sqrt{2}$ fois le parcours moyen des molécules gazeuses elles-mêmes.

Ces trois hypothèses ont permis à Townsend d'instituer une théorie de l'ionisation par choc qu'il est possible de confronter avec l'expérience. Désignant par α le nombre des collisions (suivies d'ionisation) auxquelles prend part un électron pendant le parcours de 1 cm., par N_0 le nombre d'électrons émis par une lame négative, par N le nombre d'électrons recueillis par une lame positive à la distance x, on doit avoir

$$N = N_0 e^{\alpha x}$$

C'est ce que l'expérience confirme. De plus, si l'on appelle p la pression, E le champ, V le potentiel d'ionisation, λ_1 le parcours moyen sous la pression unité, on doit avoir la relation.

$$\frac{\alpha}{p} = \frac{1}{\lambda_1} e^{-\frac{Vp}{E\lambda_1}}$$

qui est également en bon accord avec l'expérience.

Sous cette forme simple, la théorie de Townsend permet d'interpréter beaucoup de *courbes d'ionisation* dans la région où la saturation cesse d'être rigoureuse et où la courbe commence à monter par l'approche de phénomènes disruptifs. Mais la décharge disruptive proprement dite, qui une fois amorcée s'entretient d'elle-même, nécessite l'intervention des *ions positifs* comme agents d'ionisation. Il faut alors attacher à ces ions un coefficient β (analogue au coefficient α) et qui mesure le nombre d'ions créés par le centre positif sur 1 cm. de parcours. La théorie se complique un peu, mais les formules auxquelles elle conduit sont encore vérifiées dans un grand nombre de cas.

Malgré ses succès, la théorie de Townsend n'a pas tardé à soulever des objections et à nécessiter des retouches.

D'abord les valeurs numériques obtenues par Townsend pour les potentiels d'ionisation s'écartent notablement de celles qui ont été mesurées par Lenard [2] suivant une méthode toute différente. Les nombres de Townsend sont plus de deux fois supérieurs à ceux de Lenard. De plus il y a des désaccords du même ordre entre les valeurs données par Townsend lui-même et celles qui ont été retrouvées avec la même méthode par d'autres observateurs. Nous reproduison

ici à titre d'indication les potentiels d'ionisation mesurés par Townsend, Bishop[3] et Partzsch[4] :

	Air	CO_2	H_2	Az_2
Townsend	25	25,5	26	27,6
Bishop	10,21	6,21	9,66	—
Partzsch	27,1	25,5	27,8	27,9

L'accord apparent entre les nombres de Partzsch, et ceux de Townsend n'est obtenu qu'au prix d'une correction assez arbitraire.

En second lieu s'il est permis aux très faibles pressions d'admettre qu'il n'y a dans le gaz que des électrons libres et des ions positifs, il est certain qu'aux pressions un peu fortes les électrons se transforment partiellement en ions négatifs. Alors le gaz contient trois espèces de centres qu'il faut traiter à part : ions positifs, ions négatifs, électrons. Il est évidemment incorrect de traiter les ions négatifs et les électrons comme une seule catégorie de centres ayant en moyenne les mêmes actions. Cette objection a été bien mise en valeur par W. Kossel[5] et par F. Mayer[6]. Elle conduirait à corriger la théorie de Townsend en la compliquant notablement.

Mais c'est surtout l'étude expérimentale des gaz rares qui a montré la nécessité de modifier la théorie de Townsend. Dans l'argon et dans l'hélium, Townsend avait mesuré des potentiels d'ionisation de $17^v,5$ et $12^v,5$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que dans l'air. Pourtant les gaz rares se comportent, au point de vue du passage de la décharge, d'une façon totalement différente de l'air. Ramsay et Collie[7] ont montré que le néon sous 5 atmosphères a un voltage disruptif comparable à celui de l'air sous 1/100 d'atmosphère. Quand le gaz est pur, le voltage disruptif entre électrodes fixes est *indépendant de la pression*, ce qui est tout à fait incompatible avec les idées de Townsend. D'autre part la valeur de ce voltage est très sensible aux moindres traces d'impuretés. Un mélange de 1 0/0 d'air dans le néon suffit à faire que le gaz se comporte comme de l'air. L'influence des impuretés a aussi été mise en évidence dans le cas de l'hydrogène et de l'azote par Warburg[8] qui a étudié la décharge entre pointes. Toutes ces observations concordent pour faire voir que la nature chimique des molécules joue un rôle essentiel dans les phénomènes d'ionisation. Si les parcours moyens et les potentiels d'ionisation sont du même ordre de grandeur dans tous les gaz, on ne peut expliquer les différences énormes que présente la décharge dans les gaz rares et dans l'air que par de très grandes différences dans la dynamique des chocs entre électrons et molécules. L'hypothèse du choc parfaitement mou ne peut être vraie dans tous les cas.

II

En dehors des phénomènes d'ionisation par collision qui nous fournissent des renseignements sur le cas où les rencontres entre électrons et molécules sont relativement violentes, nous pouvons, par des mesures d'ordre tout différent, chercher à voir ce qui se passe lorsque les chocs entre électrons et molécules ne sont pas assez forts pour entraîner la rupture de l'édifice moléculaire. Quand des corpuscules sont libérés dans un gaz en dehors de tout champ électrique ou dans un champ trop faible pour que les électrons, au cours d'un chemin moyen, aient à franchir le potentiel d'ionisation, il arrivera en général que les collisions avec les molécules gazeuses donnent naissance à une certaine proportion d'*ions négatifs*. Ces ions seront formés par la réunion temporaire ou permanente d'un électron avec une ou plusieurs molécules de gaz. De même s'il existe dans le gaz des centres positifs, ces centres pourront augmenter de masse par adjonction de molécules neutres et donner naissance à des ions positifs de dimensions plus ou moins grandes. En mesurant, à l'aide des procédés classiques, la *mobilité* des ions négatifs et positifs, nous pourrons nous faire une idée de leur grosseur. En particulier, en ce qui concerne les ions négatifs, des mesures de mobilité même très sommaires feront tout de suite connaître si la plus grande partie des corpuscules est restée à l'état libre ou si elle s'est alourdie par adjonction de masses étrangères.

Nous ne pouvons discuter ici l'ensemble des mesures de mobilités qui ont été effectuées depuis Zélény par un très grand nombre d'expérimentateurs. Il suffira d'indiquer que les mesures récentes de Wellish[9] et de Lœb[10] ont bien confirmé les nombres précédemment admis pour les valeurs « normales » des mobilités k_1 et k_2 des ions positif et négatif dans les gaz purs et secs. Voici le tableau de ces valeurs pour l'air, l'anhydride carbonique et l'hydrogène :

	k_1	k_2	k_1/k_2
Air.	1,23	1,93	1,57
CO_2	0,75	1,07	1 47
H_2	5,11	9,67	1,89

Les nombres précédents correspondent, d'après Wellish, à des ions du type normal, formés par association de la charge élémentaire avec une seule molécule gazeuse. Il n'y a pas lieu d'admettre, à l'état normal, d'ions polymérisés formés par association d'un électron avec un cortège de molécules plus ou moins nombreuses. C'est aussi l'opinion d'Erikson[10] et de Kia Lok Yen[11], à laquelle étaient déjà parvenus, pour des raisons toutes différentes, Chattock el Tyndall[11].

Si l'ion normal était un système immuable, gardant la même structure quand la pression varie, on devrait s'attendre à ce que la mobilité k varie en raison inverse de la pression, et, en effet, la loi $pk = const$ a d'abord été vérifiée d'une façon satisfaisante par la plupart des expérimentateurs. Toutefois, lorsque les recherches ont été étendues aux faibles pressions, les écarts par rapport à la loi précédente sont rapidement devenus sensibles. Beaucoup d'observateurs ont trouvé que le produit pk augmente aux faibles pressions, et que cette augmentation se fait sentir sur les ions négatifs bien avant qu'elle atteigne les ions positifs. Reprenant ces mesures avec plus de précision, Wellish a montré que l'ion positif reste normal jusqu'aux pressions très faibles (0 mm, 05 de mercure); on peut admettre que sa taille et sa structure demeurent invariables. Par contre, pour l'ion négatif, le produit pk, qui demeure constant entre 76 cm et 0 mm, 15 de mercure, augmente rapidement aux faibles pressions. On doit en conclure qu'il existe à ces pressions, outre les ions négatifs normaux, des centres négatifs de mobilité beaucoup plus grande, *qui ne peuvent être que des électrons libres.*

Les électrons peuvent exister à l'état libre *même dans les gaz sous forte pression*, par exemple sous une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique. Ce résultat a été établi dès 1907 par les travaux de Franck et Pohl [12], et confirmé par Franck en 1910 [13]. Ce physicien a mesuré les mobilités des ions négatifs dans les gaz rares sous la pression atmosphérique. Il a trouvé qu'il existe des centres négatifs dont la mobilité atteint 209 cm. par volt dans l'argon, 500 cm. dans l'hélium, 120 cm. dans l'azote. Ces centres ont évidemment des dimensions d'un autre ordre de grandeur que l'ion normal. Les mobilités sont d'ailleurs extrêmement sensibles à la présence de traces d'impuretés dans le gaz, principalement si l'impureté est de l'oxygène (gaz électronégatif). Le même fait a été constaté par Haines [14], qui a opéré sur les gaz usuels (azote, hydrogène, anhydride carbonique) sous pression réduite en ramenant les mobilités à la pression atmosphérique d'après la loi $pk =$ constante. Haines trouve pour les ions négatifs dans l'azote pur une mobilité égale à 367 cm, dans le gaz carbonique 255 cm, dans l'hydrogène 1700 cm. Bien que ces nombres ne soient pas parfaitement définis, étant légèrement variables avec l'intensité du champ et avec la pureté du gaz, ils ne peuvent s'expliquer eux aussi que par la présence en quantité notable d'électrons libres dans la masse gazeuse. Wellish a confirmé ces résultat en montrant que les électrons libres sont décelables dans l'air sitôt que la pression tombe au-desous de 8 cm de mercure, dans le gaz carbonique au-dessous de 14 cm, dans l'hydrogène dès la pression atmosphérique. Dans l'hydrogène et le gaz carbonique frais les électrons libres sont nombreux, mais ils diminuent au bout de quelques heures si la pression est élevée. Il ne semble pas qu'il s'agisse ici ni d'un effet de l'humidité ni d'une polymérisation qui tendrait à former de gros centres. On pourrait plutôt songer à une rentrée d'air très lente car des traces d'oxygène ajoutées au gaz suffisent à transformer les électrons libres en ions négatifs. La vapeur d'eau, qui ne modifie pas la mobilité des ions positifs, diminue sensiblement celle des ions négatifs. Toutefois dans l'hydrogène à la pression de 36 mm, ni l'eau, ni l'alcool, ni l'éther ne suppriment complètement les électrons libres. Par contre dans l'anhydride sulfureux sous 7 mm et dans l'iodure de méthyle sous 28 mm on n'observe pas d'électrons libres. Dans l'éther de pétrole à l'état frais, il y a beaucoup d'électrons qui se transforment rapidement en ions, sans doute à la suite de réactions chimiques.

Il ressort de tous ces faits que l'état d'équilibre entre des électrons et le gaz qui les contient dépend essentiellement de la nature chimique du gaz. Si celui-ci appartient à la famille des gaz rares, caractérisée par son absence d'activité chimique, l'électron peut s'y maintenir à l'état libre, malgré les chocs, même aux pressions égales ou supérieures à la pression atmosphérique. S'il s'agit de gaz plus actifs comme l'azote ou surtout comme l'hydrogène, les électrons peuvent encore y subsister à l'état libre, mais une partie d'entre eux se trouve captée au moment des chocs sous l'influence des forces d'origine chimique : on trouvera à côté des électrons libres des ions négatifs. Dans les gaz à caractère électronégatif, comme l'oxygène ou le chlore, les affinités chimiques deviennent prépondérantes au moment des chocs, qui cessent complètement d'être régis par les lois de la mécanique : il y a combinaison des électrons et des molécules pour former soit des ions normaux soit même des ions polymérisés. A cet égard des traces d'oxygène ou de chlore agissent comme de véritables pièges pour tous les électrons libres présents dans un gaz. On s'explique qu'il faille des précautions spéciales pour observer les électrons dans les gaz usuels et que les premiers expérimentateurs aient tous retrouvé pour les mobilités des ions les valeurs normales de Zélény.

Nous arrivons par une autre voie à cette conclusion que la dynamique des chocs dépend de la nature des gaz. Revenant aux phénomènes de décharge disruptive, nous sommes avertis maintenant qu'il y a intérêt à étudier spécialement le cas des gaz inertes. Dans ce cas nous n'aurons pratiquement affaire qu'à une sorte de centres négatifs, à savoir les électrons libres, tandis que dans le cas des gaz usuels, la théorie de Townsend s'applique principalement aux ions. Cette différence va nous permettre de concilier la théorie de Townsend avec les anomalies que présente la décharge dans les gaz de la famille du néon.

III

Si l'on veut étudier, dans des conditions simples, les chocs entre électrons et molécules, il faut éliminer du milieu gazeux tout ce qui n'est pas électron libre ou molécule neutre, en particulier les ions positifs. Il y a donc lieu d'opérer sous des tensions assez faibles pour n'avoir nulle part le potentiel d'ionisation, et pour cela il faut d'abord déterminer ce potentiel.

On doit à Lenard le principe d'une méthode qui a depuis été reprise et perfectionnée par v. Baeyer [15], Dember [16], Franck et Hertz [17], etc. Une lame L (fig. 1)

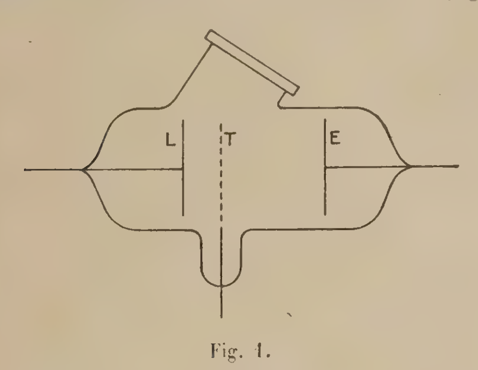


Fig. 1.

peut être transformée en source d'électrons libres, par exemple par l'action de la lumière ultraviolette. En regard de cette lame chargée négativement se trouve une toile métallique T chargée positivement, la différence de potentiel V entre lame et toile pouvant être réglée à volonté. De l'autre côté de la toile métallique T et à un potentiel fixe inférieur de V' à celui de T, se trouve une électrode E reliée à un électromètre. Tant que le voltage V (voltage accélérateur des électrons) est faible, les corpuscules qui traversent la toile métallique n'arrivent pas à l'électromètre (le voltage retardateur V' ayant été choisi suffisamment grand). Mais si V dépasse la limite qui caractérise le potentiel d'ionisation, il se produira entre la toile métallique T et l'électrode E des *ions positifs*, qui seront recueillis par l'électromètre. En construisant la courbe des déviations positives de l'électromètre en fonction du voltage accélérateur V (fig. 2), on obtiendra par extrapolation le potentiel d'ionisation V_0.

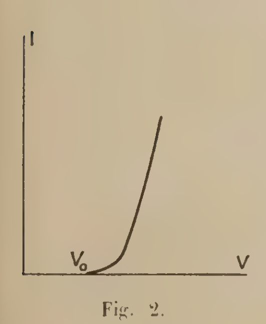


Fig. 2.

C'est Lenard qui a déterminé le premier les potentiels d'ionisation par cette méthode. Il arrive à cette conclusion que le potentiel d'ionisation est égal à 11 volts dans tous les gaz. Un résultat du même genre a été retrouvé par v. Baeyer et par Dember. Dember, dont les mesures n'ont pas l'intention d'être très précises, trouve qu'il se forme déjà des ions positifs sous une tension de 7-8 volts. Quant à v. Baeyer, il modifie un peu le dispositif de Lenard en remplaçant la lame L soumise à la lumière ultraviolette par un filament de platine recouvert d'oxydes qui émet des électrons par incandescence. Il a soin de ne faire les mesures qu'au moment où le courant de chauffage vient d'être coupé, de façon à éviter l'action sur les électrons du champ magnétique propre de ce courant. Il trouve dans un certain nombre de gaz un potentiel d'ionisation de 10 volts.

S'il fallait considérer ces nombres comme définitifs, on serait amené à regarder le potentiel d'ionisation comme une constante universelle indépendante de la nature du gaz. Ce n'est pas le résultat auquel nous devons nous attendre d'après ce qui a été dit plus haut sur le rôle probable joué dans la dynamique des chocs par les propriétés individuelles de la molécule chimique. Aussi était-il nécessaire de reprendre les expériences de Lenard avec une précision nouvelle. C'est ce qui a été fait par F. Mayer [6] d'une part, J. Franck et G. Hertz [17] d'autre part.

Les mesures de F. Mayer ont été effectuées avec un dispositif très voisin de celui de Lenard, c'est-à-dire en employant comme source d'électrons une lame éclairée par la lumière ultraviolette. Des précautions spéciales ont été prises pour assurer la pureté des gaz. Mais surtout on s'est astreint à n'opérer que sous des pressions faibles, l'expérience ayant fait voir que sans cette précaution on risque d'avoir dans le gaz des ions négatifs à côté des électrons libres. La pression utilisée par F. Mayer n'a pas dépassé 0 mm, 004 de mercure, sauf dans le cas de l'hydrogène où elle a été portée à 0 mm, 008. Quant au dispositif de Franck et Hertz, il consiste dans une modification heureuse du montage employé par V. Baeyer. La source d'électrons est un filament de platine incandescent F (fig. 3), entouré à quelques mm. de distance d'une grille cylindrique G en toile métallique et à 2-3 cm. plus loin d'une plaque cylindrique P. C'est

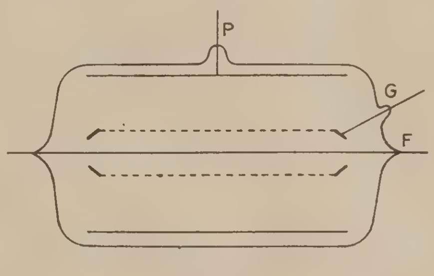


Fig. 3.

la disposition aujourd'hui classique de la « lampe à 3 électrodes ». Franck et Hertz se sont également astreints à n'opérer que sur des gaz raréfiés (pression de 1/1000 à 2/100 de mm. de mercure).

Voici les nombres trouvés pour les potentiels

d'ionisation par F. Mayer d'une part, Franck et Hertz de l'autre :

F. Mayer :	Air	H_2	Az_2	CO_2	CO	CH_4
	9,5	11,5	11,8	12,5	14,5	15,5

Franck et Hertz :	O_2	H_2	Az_2	Ar	Ne	He
	9ᵛ	11	7,5	12	16	20,5

Les valeurs obtenues pour l'air et l'hydrogène sont en accord très satisfaisant, aucune des deux méthodes ne prétendant à une exactitude supérieure à 0ᵛ,5. Pour l'azote il y a un désaccord assez grand. Mais ce qui ressort nettement des deux séries de mesures, c'est que le potentiel d'ionisation *n'est pas* une constante universelle. C'est une grandeur qui varie du simple au double lorsqu'on passe des gaz usuels à certains gaz rares, et qui dépend manifestement du caractère individuel des molécules.

Disons tout de suite que cette influence individuelle des molécules chimiques se retrouve d'une façon très marquée lorsqu'on étudie la dynamique des chocs entre molécules et électrons *animés de très grandes vitesses*. Cette étude, qui se relie à celle de l'absorption des rayons cathodiques ou des rayons β dans les gaz, montre que dans ces conditions encore l'ionisation par choc dépend dans une large mesure des propriétés chimiques du gaz ionisé (F. Mayer[6], W. Kossel[17], R. T. Beatty[18]).

Ajoutons aussi que l'intervention des forces d'affinité chimique est sans doute la cause qui explique les résultats paradoxaux obtenus par certains chercheurs (E. v. Bahr et G. Franck[19], W. Pawlow[20], Horton et Davies[42], etc.), qui ont essayé de déterminer pour l'ion positif un potentiel d'ionisation correspondant à celui des électrons. A charge égale en valeur absolue, l'ion positif et l'électron devraient avoir le même potentiel d'ionisation. Malgré cela, les expérimentateurs ont trouvé fréquemment pour les centres positifs des potentiels d'ionisation de 6 volts, très inférieurs à ceux de l'électron. Cette anomalie ne peut se comprendre que si l'ion positif acquiert de l'énergie non seulement sous l'action du champ accélérateur, mais aussi grâce aux affinités chimiques.

Quoi qu'il en soit, les valeurs indiquées plus haut pour le potentiel d'ionisation des électrons, tout en présentant des différences notables lorsqu'on passe d'un gaz à un autre, restent comparables entre elles comme ordre de grandeur : leurs variations ne suffisent pas à expliquer les variations d'allure de la décharge lorsqu'on passe des gaz usuels aux gaz rares de l'atmosphère. On peut alors se demander, en restant dans le cadre de la théorie de Townsend, s'il n'existerait pas, lorsqu'on passe d'une famille de gaz à l'autre, des variations énormes dans les parcours moyens des électrons : si ces parcours étaient beaucoup plus grands dans le néon que dans l'air, on comprendrait pourquoi l'influence de la pression sur le potentiel de décharge est bien plus grande dans l'air que dans le néon.

Ce point a fait l'objet d'une discussion expérimentale précise de la part de Franck et Hertz[21]. D'après la théorie cinétique des gaz, sur n_0 centres mobiles dont le parcours moyen est égal à λ, n seulement franchiront librement le parcours z, et l'on aura

$$n = n_0 e^{-\frac{z}{\lambda}}$$

Il est donc possible, en déterminant en fonction du parcours z la loi de disparition des centres mobiles, d'arriver à connaître λ. Expérimentalement on émettra des électrons entre une plaque P ou un filament F et une toile métallique T (fig. 4) sous un champ accélérateur fixe. Ces électrons franchiront dans le gaz un parcours absorbant et de longueur variable. Puis on mesurera entre toile métallique T′ et électrode réceptrice E le nombre d'électrons subsistants. On a trouvé de la sorte, toutes corrections faites, dans l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, des libres parcours d'électrons égaux à ceux que prévoit la théorie cinétique des gaz. Sur ce point la 3ᵉ hypothèse de Townsend reçoit une confirmation directe. Comme la 1ʳᵉ hypothèse (existence d'un potentiel d'ionisation) se trouve vérifiée également, il ne reste plus, si l'on veut expliquer les anomalies caractéristiques des gaz rares, qu'à s'en prendre à la 2ᵉ, c'est-à-dire à l'hypothèse des chocs parfaitement mous. C'est le mérite de Franck et Hertz[21] d'avoir montré que l'hypothèse des chocs mous, pratiquement valable dans le cas de l'air ou de l'oxygène, *doit être remplacée dans le cas des gaz rares par l'hypothèse des chocs parfaitement élastiques*.

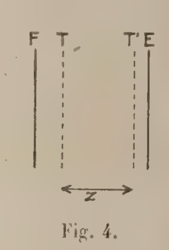


Fig. 4.

La démonstration de ce point se fait par des expériences très directes. Parmi les électrons qui sont issus d'un filament incandescent F (fig. 5) et envoyés dans un gaz tel que l'hélium au moyen d'un champ accélérateur V, on détermine la proportion de ceux qui subissent la réflexion sur les molécules gazeuses et font retour dans le champ V′ où ils sont captés et mesurés par l'électromètre. Outre la proportion des électrons recueillis on détermine encore leur vitesse restante, que l'on compare à la vitesse moyenne d'émission, afin de voir si les réflexions subies ont entraîné

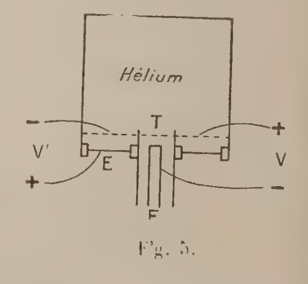


Fig. 5.

une perte de force vive. Connaissant le parcours moyen des électrons dans le gaz, on calcule facilement la proportion de corpuscules qui doivent être recueillis si les chocs sont élastiques, et l'on trouve que dans le cas des gaz rares (hélium, argon) la réflexion se fait effectivement sans perte d'énergie. Dans le cas de l'hydrogène, les phénomènes de réflexion sont certains, mais ils s'accompagnent d'une légère perte de force vive qui a pu être mesurée. Dans l'oxygène ou dans l'air la réflexion n'a lieu que très faiblement, la perte d'énergie est énorme, on passe du cas du choc élastique au cas du choc mou.

Ces faits apportent une explication complète des anomalies qu'offre la décharge dans les gaz comme l'hélium ou le néon. Puisque le choc d'un électron contre une molécule d'hélium est parfaitement élastique, l'énergie cinétique prise par un électron sous l'action du champ pendant un parcours moyen ne sera pas détruite par les collisions. Celles-ci n'auront pour effet que de briser et d'allonger le trajet de l'électron à l'intérieur du champ, sans gêner en rien l'accroissement de force vive dû à l'accélération dans la direction du champ. L'électron accumule ainsi malgré les collisions, de l'énergie cinétique, jusqu'au moment où il devient capable d'ioniser une molécule de gaz. Cette limite est atteinte quand la chute de potentiel totale subie par l'électron est égale au potentiel d'ionisation V_0. Si le voltage appliqué entre anode et cathode est précisément V_0, la décharge disruptive s'amorcera *quelle que soit la pression du gaz*.

En résumé, on peut classer les molécules des différents gaz par ordre d'*électro-affinité*, c'est-à-dire suivant leur tendance à former des combinaisons plus ou moins stables avec l'électron. Les gaz rares n'ont pas d'affinité pour l'électron libre; les gaz électronégatifs, comme l'oxygène ou le chlore, forment très facilement des ions négatifs. Les collisions d'un électron contre une molécule neutre suivent d'autant mieux les lois du choc élastique que la molécule a moins d'affinité pour l'électron. Dans le cas de l'oxygène ou de l'air le choc est suffisamment mou pour qu'on puisse appliquer la théorie de Townsend [1].

IV

La dynamique des chocs entre électrons et molécules, qui doit un de ses principaux progrès à l'étude des gaz rares, a reçu un perfectionnement plus important encore de l'étude des vapeurs métalliques. Mais avant d'aborder ce point, nous devons indiquer d'une part la méthode expérimentale suivie par les auteurs les plus modernes dans la mesure des potentiels d'ionisation, d'autre part le point de vue théorique où ils se sont placés pour interpréter leurs résultats.

Cherchons à voir quelle doit être, dans un gaz tel que l'hélium ou le néon, la forme de la courbe du courant électronique quand le voltage appliqué augmente progressivement. Tant que ce voltage est inférieur au potentiel d'ionisation, la courbe présente l'aspect usuel, c'est-à-dire une montée suivie d'un palier. Quand le potentiel d'ionisation est atteint, la courbe remonte brusquement par suite de l'apparition d'électrons secondaires. Ces électrons, et les électrons primaires qui leur ont donné naissance, partent de la région où a eu lieu le choc avec une vitesse progressivement croissante. Quand le voltage atteint une valeur double de celle qui correspond au potentiel d'ionisation, la courbe doit présenter un nouveau ressaut, indiquant un deuxième stade d'ionisation, et ainsi de suite (B. Davis [22]). Bien entendu, les ressauts successifs seront de moins en moins intenses et de moins en moins nets, à cause du rôle perturbateur des ions positifs et des impuretés inévitables. Néanmoins l'écart entre deux ressauts peut servir de mesure au potentiel d'ionisation (fig. 6). Les nombres déterminés ainsi pour l'hélium et le néon sous des voltages supérieurs au voltage d'ionisation sont en très bon accord avec ceux que donne la méthode directe n'employant que des tensions inférieures ou égales à la tension d'ionisation.

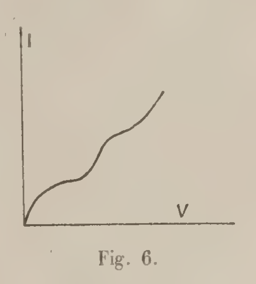


Fig. 6.

Le mode de mesure du potentiel d'ionisation qui vient d'être décrit prend une grande précision lorsqu'on opère de la manière suivante. Au lieu d'un tube à deux électrodes on emploie le dispositif filament, grille, plaque de la fig. 3. Si l'on applique des voltages accélérateurs croissants entre filament et grille, tout en laissant entre grille et plaque (circuit de l'électromètre) un voltage retardateur faible et invariable, on doit s'attendre à obtenir une courbe comme celle de la figure 7. Tant que le voltage accélérateur est inférieur au voltage retardateur, le courant est nul, puis il augmente jusqu'au moment où l'on arrive au potentiel d'ionisation. A ce moment les électrons qui approchent de la grille viennent ioniser par choc les molécules de gaz, et leur vitesse est réduite à zéro; le courant doit donc lui aussi tomber à zéro. Quand le voltage croît, le courant s'élève de nouveau, jusqu'à ce que la tension soit devenue double de la tension d'ionisation; à cet instant il y a une nouvelle chute du courant jus-

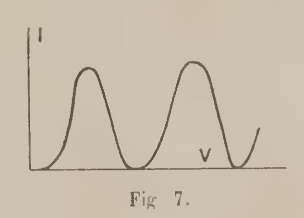


Fig 7.

1. Pour la théorie des chocs partiellement élastiques, voir Compton [43] et Benade [44].

qu'à zéro, et ainsi de suite. L'écart entre deux maxima ou deux valeurs nulles du courant mesure le potentiel d'ionisation.

En réalité l'expérience ne donne pas une courbe exactement égale à la courbe théorique : les minima du courant ne sont pas nuls, et les maxima s'élèvent progressivement (fig. 8). On voit aisément que ces particularités s'expliquent par le rôle des ions positifs et aussi parce qu'il existe une chute de potentiel le long du filament incandescent. Quoi qu'il en soit, les mesures faites par cette méthode dans l'hélium, dans l'argon, *et aussi dans les vapeurs métalliques*, doivent être considérées comme les plus précises parmi celles qui font connaître le potentiel d'ionisation (Franck et Hertz[21], Rentschler[45]). Les courbes de l'hélium et de l'argon ont une forme suffisamment voisine de la forme théorique pour qu'on puisse regarder comme exacte l'hypothèse faite implicitement plus haut : au moment d'un choc suivi d'ionisation, la vitesse de l'électron est réduite à zéro, et celui-ci repart sans force vive initiale du lieu où s'est faite la rencontre. Ainsi dans les gaz de la famille de l'hélium les chocs électroniques non suivis d'ionisation sont parfaitement élastiques, les chocs suivis d'ionisation sont parfaitement mous.

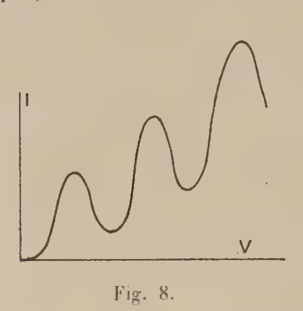


Fig. 8.

Voyons maintenant dans quel ordre d'idées se sont tenus les physiciens qui ont mesuré les premiers des potentiels d'ionisation dans les gaz (ou dans les vapeurs). Leurs interprétations se trouvent étroitement reliées à la conception qu'ils se faisaient de la structure atomique. Tant que la théorie atomique de J. J. Thomson (sphère positive uniformément chargée contenant un ou plusieurs électrons) semblait suffire à l'explication des faits, il était naturel de rattacher le potentiel d'ionisation au travail électrique $\frac{e^2}{r}$ nécessaire pour arracher un électron périphérique d'une sphère positive de rayon r Beatty[18] a montré qu'on retrouvait mieux les valeurs expérimentales de V_o en supposant que l'électron est arraché du centre de la sphère, ce qui exige un travail $\frac{3e^2}{2r}$. Le potentiel d'ionisation varierait donc en raison inverse du rayon atomique, et cette loi se trouve qualitativement d'accord avec beaucoup d'expériences. Toutefois l'accord manque de précision, et l'hydrogène, comme l'a observé F. Mayer[6], fait une exception très marquée à la loi.

La variation du potentiel d'ionisation avec la nature chimique des molécules a été expliquée d'une manière toute différente par les physiciens qui ont fait appel aux propriétés *sélectives* de l'atome. A partir du moment où l'on admet que l'électron arraché à l'atome dans l'acte de l'ionisation est un électron vibrant, qui possède une fréquence propre, on doit supposer que le travail d'ionisation est déterminé principalement par cette fréquence ν. Comme l'étude des propriétés optiques a confirmé l'attribution aux atomes d'une ou plusieurs fréquences propres, il est naturel que cette nouvelle conception de la matière ait conduit à une nouvelle théorie des potentiels d'ionisation : dans ce domaine comme dans tous les autres la théorie des quanta doit être applicable et l'on doit vérifier qu'il existe entre la fréquence propre ν et le potentiel V_o la *relation d'Einstein* :

$$eV_o = h\nu.$$

V

L'hypothèse qui vient d'être énoncée serait demeurée une simple vue de l'esprit si l'étude des potentiels d'ionisation était restée limitée aux atomes des gaz rares. Ces gaz possèdent des fréquences propres qui sont toutes situées dans l'ultraviolet le plus lointain ($\lambda < 1500$ U. A.) et dont l'observation nécessite les dispositifs spectroscopiques les plus délicats (Schumann, Lyman, etc.). Par contre certaines vapeurs métalliques, telles que celles de mercure, de zinc, de cadmium, ont leurs fréquences propres dans l'ultraviolet ordinaire. Au demeurant, ces vapeurs sont monoatomiques, ce qui élimine toutes les complications pouvant provenir de dissociations moléculaires. Elles se forment d'ailleurs en quantité notable à des températures peu élevées, circonstance qui facilite beaucoup la mesure des potentiels d'ionisation. Nous allons voir que l'étude de la décharge au sein de la vapeur de mercure a contribué plus qu'aucune autre à consolider la relation d'Einstein et à rattacher les phénomènes d'ionisation à la conception atomique de Bohr.

Franck et Hertz[21] ont trouvé dans la vapeur de mercure, par la méthode des maxima successifs de la courbe d'ionisation (fig. 8), un potentiel d'ionisation de $4^v,9$. Un résultat identique a été obtenu par Newman[23], Pawlow[20], F. S. Goucher[24], qui ont utilisé l'ancienne méthode de Lenard (recherche de l'apparition des ions positifs). D'autre part Akeson[25], employant des potentiels accélérateurs supérieurs au potentiel d'ionisation, a montré que les électrons, par choc ionisant contre les atomes de mercure, perdent une fraction déterminée de leur énergie cinétique et que cette partie correspond toujours au travail d'une charge élémentaire sous la tension de 5 volts. Il n'y a donc aucun doute sur ce point que, *dans les conditions de pression où ont été faites les mesures*

précédentes, le potentiel d'ionisation du mercure est pratiquement égal à 5 volts.

La valeur relativement faible de ce nombre fait correspondre au potentiel d'ionisation, par application de la formule d'Einstein, une fréquence relativement faible. La fréquence calculée se trouve être égale à celle d'une raie qui aurait pour longueur d'onde $\lambda = 2536{,}7$ U. A. Or, non seulement cette raie ultraviolette existe dans les spectres d'absorption et d'émission du mercure, où elle joue un rôle tout à fait caractéristique (c'est la raie de résonance de Wood), mais on peut démontrer qu'elle est effectivement émise chaque fois que la vapeur de mercure contient des électrons soumis à un voltage égal ou supérieur à 5 volts. C'est là un résultat établi photographiquement par Franck et Hertz [21]. Quand on soumet de la vapeur de mercure traversée par des électrons libres à des tensions croissant de 2 à 20 volts, il y a émission de la raie 2536 — et de cette raie seulement — sitôt qu'on dépasse la tension de 5 volts. Mc. Lennan [26] a confirmé de tous points cette conclusion.

Un semblable résultat ne peut être fortuit. Il montre clairement que dans un gaz monoatomique comme le mercure, où les chocs se font d'une manière élastique tant qu'on n'a pas atteint le potentiel d'ionisation, la valeur de ce potentiel et la perte d'énergie due aux chocs ionisants *sont régies par la loi des quanta*. On doit penser que le potentiel d'ionisation est lié à la structure de l'atome par les mêmes lois qui règlent l'émission spectrale, c'est-à-dire par les lois fondamentales découvertes par Bohr. C'est donc la théorie de Bohr qui doit nous guider désormais dans l'explication des faits.

D'après cette théorie, l'atome à l'état normal (neutre) est formé d'un noyau positif entouré d'un certain nombre d'anneaux d'électrons. L'anneau le plus extérieur de l'atome normal possède un rayon qui joue dans la théorie de Bohr le rôle du rayon propre r de l'atome. Lorsqu'un électron est chassé de cet anneau extérieur par une cause quelconque (choc corpusculaire par exemple), il peut soit être expulsé à très grande distance (ionisation), soit être transporté sur une orbite stable peu éloignée. Le retour de l'électron depuis l'infini jusqu'à sa position primitive ramène l'atome à l'état normal par un processus de recombinaison ; quand l'électron passe simplement d'une orbite à l'autre, le retour à l'état normal se fait avec émission de rayonnement.

Les recherches spectroscopiques relatives aux vapeurs de mercure, de zinc, de cadmium, ont fait connaître pour ce groupe d'éléments deux séries de raies qui appartiennent en propre à l'atome normal. On les trouve dans le spectre d'absorption et dans le spectre d'émission de la vapeur neutre (non ionisée par une décharge électrique). Ce sont les deux séries principales de raies isolées qui portent dans la notation de Paschen les symboles

$$1{,}5\,S - mp_2$$
$$1{,}5\,S - mP$$

Une raie quelconque d'une de ces séries est émise lorsque l'électron revient de l'orbite caractérisée par la valeur (mp_2) ou (mP) de l'énergie à l'orbite normale (1,5 S). Les limites ultraviolettes des deux séries pour m infini sont les mêmes. Elles correspondent à la longueur d'onde limite donnée dans le tableau ci-joint. Les premières raies de chaque série du côté du rouge ($m = 2$) sont également inscrites dans le tableau :

	Hg	Zn	Cd
1,5 S limite . .	1188 A	1320	1379
1,5 S — 2P . .	1849	2139	2288
1,5 S — $2p_2$ . .	2536	3076	3260

On voit tout de suite que la raie 2536, dont l'importance a été signalée plus haut, *ne correspond pas* au passage de l'électron de l'anneau normal jusqu'à l'infini, mais seulement au passage de l'anneau normal à l'orbite stationnaire la plus voisine ($m = 2$). La relation d'Einstein, interprétée dans les idées de Bohr, indique donc dans le cas du mercure que le potentiel de 5 volts n'est pas un potentiel d'ionisation, suffisant à arracher complètement l'électron de l'atome, mais seulement un potentiel de résonance, capable de transporter l'électron d'une orbite sur l'autre. Il y a contradiction entre cette manière de voir, nécessairement suggérée par la théorie de Bohr, et les résultats expérimentaux de Franck et Hertz : c'est la raie 1188 U. A., et non la raie 1849 ou 2536, qui devrait accompagner l'ionisation du mercure. La même contradiction se retrouve dans le cas du zinc et dans celui du cadmium, pour lesquels on a observé l'émission monochromatique des raies 3076 et 3260 (Mc. Lennan) [26] sitôt que les potentiels d'ionisation correspondants ($3^v{,}96$ et $3^v{,}74$ environ) sont atteints, alors que la théorie de Bohr prévoit seulement l'émission des raies ultraviolettes limites 1320 et 1379. Nous devons nous attacher à lever cette contradiction.

Remarquons d'abord que la raie ultraviolette limite $\lambda = 1188$ U. A. est effectivement émise par la vapeur de mercure sous le potentiel d'ionisation. Il serait important d'avoir sur ce point des mesures spectrographiques directes, mais on sait les difficultés qu'on rencontre dans la photographie de l'ultraviolet extrême (Lyman). Aussi Richardson et Bazzoni [27] ont-ils abordé le problème par une méthode indirecte. Ils ont eu recours à l'observation des effets photoélectriques produits par l'ultraviolet. Supposons

qu'entre un filament incandescent et une anode on établisse des voltages croissants jusqu'à obtenir, sous très faible pression, le potentiel d'ionisation. Si l'ionisation s'accompagne d'une émission ultraviolette, il sera possible d'observer à courte distance, dans le même appareil, des effets photoélectriques sur une lame métallique éclairée par la radiation. Ce dispositif évite toute lentille, tout prisme, tout milieu parasite agissant comme absorbant de l'ultraviolet extrême. On peut le perfectionner de manière à avoir une mesure, au moins approchée, de la longueur d'onde de la lumière efficace : il suffit de mesurer la vitesse des électrons photoélectriques. La relation d'Einstein, dont la validité est certaine dans le domaine photoélectrique (Millikan)[28], permet de calculer la fréquence de la lumière incidente chaque fois qu'on connaît la vitesse (ou le voltage équivalent) des électrons émis. La mesure de la vitesse se fera par exemple à l'aide d'une méthode de déviation magnétique; les électrons photoélectriques seront soumis à des champs magnétiques croissants, et les trajectoires circulaires qu'ils suivent dans le champ seront déterminées à l'aide de diaphragmes.

On pourra de la sorte explorer systématiquement la distribution des vitesses d'émission et connaître en particulier la vitesse limite des électrons les plus rapides. Cette vitesse correspond à la fréquence limite du rayonement ultraviolet présent dans le gaz ionisé.

Richardson et Bazzoni ont appliqué cette méthode, sous des potentiels de décharge allant jusqu'à 800 volts, au mercure, à l'hydrogène et à l'hélium. Ils ont mis en évidence dans l'hélium un rayonnement ultraviolet extrême commençant à $\lambda = 425$ U. A. (Cette radiation est la plus courte des radiations ultraviolettes actuellement connues). Dans l'hydrogène, l'émission commence entre 850 et 940, U. A; *dans le mercure elle se manifeste entre* 1000 *et* 1200 *U. A.* Ce dernier résultat doit être regardé, étant donné l'imprécision inhérente à la méthode, comme confirmant d'une façon suffisante la théorie de Bohr : c'est évidemment la limite 1188 U. A., théoriquement reliée au potentiel d'ionisation, que Richardson et Bazzoni ont retrouvée comme émission extrême de la vapeur de mercure. Disons tout de suite que leurs mesures sur l'hélium et même sur l'hydrogène montrent également un bon accord entre les limites d'émission ultraviolette de ces gaz et les potentiels d'ionisation prévus par Bohr (13^v6 pour l'hydrogène, $29^v,3$ pour l'hélium).

Nous nous trouvons maintenant en présence de ce fait que dans la vapeur de mercure soumise à l'ionisation par choc il y a bien émission de la raie limite de Bohr ($\lambda = 1188$), mais que le potentiel d'ionisation, au lieu d'être celui qui correspond à cette raie ($10^v,5$ environ), est égal à $4^v,9$, c'est-à-dire correspond à la raie $\lambda = 2536$. Les belles expériences de Tate et Foote[29] d'une part, de Davis et de Goucher[30] d'autre part, vont nous permettre de résoudre cette difficulté.

VI

Parmi les mesures qui ont conduit à la valeur $4^v,9$ pour le potentiel d'ionisation du mercure, un certain nombre ont été effectuées à des pressions qui n'étaient pas très faibles. Nous appelons ici pressions très faibles celles pour lesquelles le parcours moyen est supérieur à la distance des électrodes. S'il existe entre les électrodes un milieu relativement dense, l'électron qui franchit ce milieu subira un grand nombre de chocs élastiques avant d'acquérir la force vive qui correspond au premier choc non élastique, après lequel la vitesse retombe à zéro. La vitesse critique sera mesurée ainsi avec beaucoup de précision, mais rien ne nous garantit qu'elle fait connaître le potentiel d'ionisation vrai. Il se peut très bien, comme l'ont remarqué Bohr et van der Bijl[32], que l'énergie cinétique de l'électron soit insuffisante pour arracher complètement un corpuscule de l'atome et suffisante pour l'amener sur une orbite nouvelle. Si alors le retour de l'électron à sa position normale s'accompagne d'une émission ultraviolette, cette émission fera naître des effets photo-électriques sur les électrodes ou dans le gaz et donnera l'apparence d'une discontinuité dans la décharge avant qu'on ait atteint le potentiel d'ionisation vrai.

Pour juger de la portée de l'objection de Bohr il fallait procéder à de nouvelles mesures de potentiels d'ionisation, en opérant sur les gaz très raréfiés. Dans ces conditions, le premier choc non élastique, si c'est un simple choc de résonance, donnera lieu à des effets photoélectriques très faibles, généralement incapables d'influencer le tracé de la courbe d'ionisation. Au contraire, quand on arrivera au potentiel d'ionisation vrai, une seconde catégorie de chocs non élastiques, qu'il était impossible d'obtenir dans un gaz dense, se produira, — les phénomènes disruptifs s'amorceront.

En opérant de la sorte sous très faible pression, Tate[29] a obtenu dans la vapeur de mercure, outre le ressaut caractéristique du potentiel $4^v,9$ avec émission de la raie 2536, *un second ressaut correspondant au potentiel* $10 \pm 0,5$ *volts, c'est-à-dire au potentiel d'ionisation vrai associé à* $\lambda = 1188$ *U. A.* Hughes et Dixon[33] d'une part, Bishop[34] de l'autre ont, eux aussi, trouvé pour le potentiel d'ionisation du mercure très raréfié les valeurs $10^v,2$ et $10^v,27$. Leur méthode était la méthode primitive de Lenard (apparition de l'ionisation positive), et dans les conditions où ils étaient placés le ressaut caractéristique du voltage $4^v,9$ n'était plus visible. Ces mesures démontrent d'une façon péremptoire *que le potentiel*

d'ionisation du mercure a la valeur $10^v,5$ *et que le potentiel* $4^v,9$, loin d'être un potentiel *d'ionisation vrai, n'est qu'un potentiel de résonance.* Un autre argument très fort à l'appui de cette façon de voir est le fait bien connu que l'absorption de la raie 2536 (raie de résonance) ne produit dans la vapeur de mercure aucune ionisation (Hebb [35], Kunz [36]).

D'ailleurs les expériences de Tate et Foote, Mohler [30], etc., ont montré que le zinc et le cadmium se comportent comme le mercure : ils possèdent, eux aussi, des potentiels de résonance correspondant à la raie $(1,5\,S - 2p_2)$ et leur potentiel d'ionisation vrai correspond à la limite 1,5 S. Les mêmes savants ont étendu leurs recherches aux éléments *Mg*, *Tl*, *Na*, *K*, *Li*, *Rb*, *Cs*, tandis que Mc Lennan et ses élèves [26] ont déterminé par des mesures spectroscopiques et électriques les fréquences fondamentales des métaux alcalino-terreux. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les valeurs observées et calculées des potentiels d'ionisation et de résonance, avec les longueurs d'onde qui leur sont associées :

	Pot. de réson.		λ	Pot. d'ionis.		λ
	obs.	calc.		obs.	calc.	
Hg	4,9	4,9	2536	10,5	10,2	1188
Zn	4,1	4,02	3076	9,5	9,35	1320
Cd	5.88	3,79	3260	8,92	8,95	1379
Mg	2,65	2,6	4571	7,75	7.8	1622
Tl.	1,97	1,1	11513	7,3	7,3	1645(??)
Ne	2,12	2,10	5893	5,13	5,13	2413
K.	1,55	1,60	7685	4,1	4,33	2856
Li.				5,37	5,3	2300
Rb				4,16	4,1	2918
Cs.				3,80	3,9	3184
Ba				5.15	5.1	2408
S_2. . . .				5.7	5.7	2177
Ca				6,12	6,1	2028

Il est évident qu'il y a accord complet entre les résultats expérimentaux et les prévisions de la théorie de Bohr.

Pour compléter la certitude sur ce point, il restait à reprendre les expériences de Franck et Hertz sur la vapeur de mercure très raréfiée et à montrer que dans ces conditions le potentiel critique de $4^v,9$, qui correspond à l'émission de la raie 2536, ne s'accompagne pas d'ionisation, mais seulement d'effets photoélectriques; l'ionisation vraie n'apparaissant que sous $10^v,2$. Il fallait pour cela réaliser un dispositif de mesure qui permette de séparer nettement les effets photoélectriques des effets disruptifs proprement dits. C'est à Davis et Goucher [31] qu'on doit la solution de cette question. Ces physiciens ont légèrement compliqué le dispositif classique en plaçant à peu de distance en avant de l'électrode réceptrice E (fig. 9) une toile métallique isolée T qui permet d'établir dans le sens TE un faible champ accélérateur pour les électrons. Lorsque le voltage accélérateur FG donne lieu à des collisions de résonance dans l'espace GT, la lumière ultraviolette de résonance libère des électrons sur la toile métallique T et ces électrons parviennent à l'électromètre. Au contraire quand les collisions s'accompagnent d'ionisation, les ions positifs formés en GT prennent une vitesse assez grande pour arriver en E malgré le faible champ antagoniste ET. Suivant le signe et l'importance de la déviation électrométrique, on aura donc affaire à un potentiel de résonance ou à un potentiel d'ionisation. A l'aide de cette méthode, Davis et Goucher ont confirmé que sous $4^v,9$ il y a uniquement résonance de la raie 2536, sous $10^v,2$ commence l'ionisation. Ajoutons le détail intéressant que sous $6^v,7$ il paraît y avoir un second palier de résonance qui correspondrait à l'émission de $\lambda = 1849$ U. A.

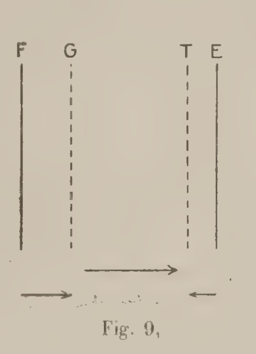


Fig. 9.

Il semblerait que les expériences dont il vient d'être question épuisent le sujet, s'il ne restait à élucider une grosse difficulté : comment Franck et Hertz ont-ils pu observer l'ionisation vraie du mercure sous $4^v,9$ alors que ce voltage correspond seulement à l'émission d'une raie de résonance sans ionisation? Dans certaines de leurs expériences le gaz étudié était relativement dense, la force vive de l'électron ne pouvait y augmener que lentement durant les parcours moyens successifs, jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur critique correspondant à $4^v,9$, et alors elle retombait à zéro sous l'effet d'un choc parfaitement mou. On ne voit pas par quel mécanisme, dans un gaz dont la pression n'est pas très faible, les électrons peuvent atteindre la vitesse correspondant à la tension d'ionisation. Comment l'arc au mercure lui-même peut-il, comme l'ont montré Millikan et Hebb [35], s'amorcer sous un potentiel qui ne dépasse pas 5 volts, pourvu qu'on l'excite par un courant d'électrons de grande intensité?

Une hypothèse intéressante proposée par van der Bijl [52] paraît susceptible d'éclaircir la question. Lorsqu'un gaz est relativement dense et exposé à un bombardement électronique très nourri, il peut arriver qu'un atome venant de subir un choc soit soumis à un second choc avant d'avoir repris l'état initial. Si le premier choc a déplacé ou expulsé un électron, l'atome modifié ou ionisé ne se présentera plus au second choc dans les conditions *normales*. L'anneau d'électrons le plus extérieur sera par exemple plus grand ou moins stable qu'à l'état normal et une modification nouvelle de l'atome pourra être relativement plus facile. Admettons que le nombre des atomes *anormaux* (venant de subir un choc efficace) cesse

d'être petit par rapport au nombre total. C'est une circonstance qui se présentera de préférence dans les gaz sous pression élevée parcourus par un flux d'électrons très intense. Alors nous devons tenir compte des potentiels de résonance et d'ionisation (du second ordre) propres à ces atomes. La théorie de Bohr permet assez bien de comprendre ce qui va se passer. Prenons de nouveau le cas de l'atome de mercure dont l'anneau normal correspond à la longueur d'onde 1188 U. A. Si par application d'un potentiel de $4^v,9$ on excite un grand nombre d'atomes en leur faisant émettre la raie 2536, il y aura à chaque instant dans le gaz un grand nombre d'atomes anormaux, dont l'électron optique sera non sur l'anneau 1188, mais sur l'orbite immédiatement suivante, celle qui correspond à une diminution d'énergie mesurée en longueurs d'onde par le nombre 2536. Cette orbite peut jouer à son tour le rôle d'anneau extérieur pour l'atome anormal : elle sera la première d'une série d'orbites sur lesquelles l'électron peut circuler d'une façon stable et d'où il peut retomber sur l'orbite de rang 1 avec émission de lumière. Les longueurs d'onde possibles pour une semblable émission sont calculables dans la théorie de Bohr : on trouve la série 3125, 2652, 2482.... U. A., qui a pour limite ultraviolette 2234 U. A. Or, Hebb a précisément obtenu des indications de cette série au-dessus du potentiel de 5 volts. Rau a trouvé de même une émission $\lambda = 4358$ U. A. sous un potentiel de 8 volts, inférieur au potentiel d'ionisation. Ces faits confirment très clairement l'intervention des atomes anormaux aux pressions qui ne sont pas très faibles.

D'après Franck et Hertz, on doit interpréter de la même manière les observations faites par Mc. Lennan et Dearle [35] sur l'absorption infrarouge des vapeurs métalliques. Dearle a trouvé que la vapeur de mercure à la température ordinaire possède une raie d'absorption 10140 ; le zinc et le cadmium possèdent de même des raies d'absorption 11055 et 10395. La longueur d'onde limite de la série en question est $\lambda = 3321$, dans le cas du mercure. Or, ici encore, la longueur d'onde 3321 paraît caractéristique de l'anneau extérieur d'un certain atome anormal : il s'agit ici de l'atome excité par la radiation 1849, comme tout à l'heure il s'agissait de l'atome excité par la radiation 2536. On a en effet les deux relations

$$\frac{1}{1188} - \frac{1}{1859} = \frac{1}{3321}$$

$$\frac{1}{1188} - \frac{1}{2536} = \frac{1}{2234}$$

On voit que l'émission infrarouge dont il s'agit doit être rapprochée de l'émission ultraviolette observée par Hebb. Toutes deux appartiennent non à l'atome de mercure normal, mais à l'atome de mercure déjà excité par un choc de résonance.

Si cette manière de voir doit être admise, on comprend sans trop de peine pourquoi dans un gaz sous forte pression le potentiel d'ionisation apparent est égal au potentiel de première résonance ($4^v,9$). Sitôt qu'il existe dans le gaz des atomes nombreux excités par résonance, ceux-ci peuvent être excités à leur tour par des électrons de vitesse réduite, et ainsi de suite : l'électron rayonnant se déplace depuis l'anneau extérieur jusqu'à des orbites de plus en plus lointaines, et finalement se détache complètement de l'atome. Ainsi l'ionisation totale, qui n'aurait pu se faire en un seul stade parce que le potentiel appliqué était trop faible, s'accomplit en plusieurs phases successives dont chacune est possible sous ce potentiel. Malgré son caractère encore hypothétique, l'explication de van der Bijl paraît être la seule qui accorde l'ensemble des faits avec la théorie de Bohr. En particulier elle permet d'étendre au cas des gaz rares l'interprétation qui vient d'être donnée dans le cas du mercure et d'accorder ainsi les résultats de Franck et Hertz avec ceux de Richardson et Bazzoni : le potentiel de $20^v,5$ dans l'hélium est le potentiel de résonance, le potentiel d'ionisation est $29^v,3$ conformément à la théorie de Bohr.

VII

Nous ne dirons que quelques mots des recherches effectuées sur les gaz diatomiques et sur les vapeurs de composés organiques. Si la théorie de Bohr paraît rendre compte dès à présent des relations quantitatives entre le potentiel d'ionisation et l'émission spectrale des corps monoatomiques, de nouveaux progrès théoriques et expérimentaux sont nécessaires avant qu'on puisse élucider le cas des molécules complexes. D'une part certains expérimentateurs (Akeson) [25] ont observé dans les gaz polyatomiques des discontinuités de courant qui paraissent sans lien avec le potentiel d'ionisation. D'autre part, pour la plupart de ces corps, les limites ultraviolettes du spectre sont inconnues. Pour l'oxygène toutefois (potentiel d'ionisation $9^v,2$), la limite ultraviolette assignée par Lyman aux environs de 1300 U. A. est en bon accord avec la limite théorique. Pour l'azote, le potentiel d'ionisation paraît voisin de $7^v,5$ (Hughes et Dixon [33], Goucher [31], Bishop [34], Hagenow [46], Korrer [47]), mais la limite ultraviolette du spectre n'a pas été déterminée. Pour les gaz AzO, CO, CO_2, Cl_2, Br_2, HCl, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, il existe des mesures de Hughes et Dixon [33] qui conduisent toutes à des valeurs du potentiel d'ionisation comprises entre 7 et 10 volts, et la plupart très voisines de cette dernière valeur (Cf. Lenard) : les limites spectrales correspondantes doivent être également très voisines. Le jour

où nous pourrons disposer de sources commodes d'ultraviolet extrême, il sera possible de reprendre l'étude des divers gaz en suivant la marche inverse de celle qui a été suivie jusqu'ici : au lieu de déterminer les potentiels critiques qui donnent lieu à résonance ou à ionisation, on déterminera les longueurs d'onde critiques à partir desquelles commence l'effet photoélectrique (Palmer [38], Lenard [2], L. et E. Bloch [39]). La relation d'Einstein doit permettre de retrouver encore le potentiel d'ionisation.

La molécule diatomique dont l'étude serait la plus importante, mais sur laquelle on n'a recueilli jusqu'ici que des renseignements discordants, est la molécule d'hydrogène H_2. Tant qu'il s'agit de l'atome d'hydrogène H, la théorie de Bohr permet de prévoir avec une grande probabilité le potentiel de première résonance et le potentiel d'ionisation. La série de Lyman $\nu = N\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ donne pour ces deux nombres les valeurs $10^v,2$ et $13^v,8$. Mais ni en spectroscopie ni en électricité nous n'avons affaire à l'hydrogène atomique ; nos mesures portent toujours sur des molécules gazeuses dont le degré de dissociation est faible ou nul. Alors il convient de faire appel au modèle moléculaire de l'hydrogène (Bohr), pour lequel le potentiel d'ionisation est $16^v,3$; ce nombre correspond au travail nécessaire pour dissocier la molécule en 2 atomes et pour ioniser l'un de ces atomes. La différence $16^v,3 - 13^v,6 = 2^v,7$ représente donc le travail de dissociation.

Le potentiel d'ionisation expérimental (Bishop, Davis et Goucher) est de $15^v,7 - 15^v,8$, en assez bon accord avec la valeur théorique $16^v,3$. Pourtant les auteurs ont trouvé encore : 1° un potentiel de résonance à $13^v,6$; 2° un potentiel d'ionisation et de résonance à 11^v. Il paraît impossible pour le moment d'expliquer ces faits d'une façon satisfaisante par la théorie de Bohr. L'énergie de dissociation moléculaire, telle qu'elle est déterminée par l'expérience (Langmuir) n'est pas non plus parfaitement d'accord avec les prévisions de Bohr ($3^v,5$ au lieu de 2^v7).

Nous terminerons cet exposé en soulignant le rôle important de la théorie des quanta dans la dynamique des chocs entre électrons et molécules. Grâce à la relation d'Einstein, un lien nouveau a été établi entre l'optique et l'électricité.

Bibliographie.

1. J. S Townsend. *The theory of ionization of gases by collision.* London, 1910.
2. P. Lenard. Die lichtelektrische Wirkung, *Ann. der Phys.*, **8** (1902) 188.
3. S. Bishop. *Phys. Zeitsch.*, **12** (1911) 1148.
4. A. Partzsch. *Ann. der Phys.*, **40** (1913) 157.
5. W. Kossel. *Id.*, **37** (1912) 397.
6. F. Mayer. *Id.*, **45** (1914) et *Diss. Heidelberg*, 18 février 1914.
7. Ramsay et Collie. *Proc. Roy. Soc.*, **59** (1896) 259.
8. E. Warburg. *Ann. der Phys.*, **2** (1900) 295.
9. E. M. Wellish. *Phil. Trans.*, **209** (1909) 249 ; *Amer. J. of Sc.*, mai 1915 ; *Phil. Mag.*, **31** (1916) 186 ; *Id.*, **34**, (1917) 33.
10. Erikson. *Phys. Rev.*, **6** (1915) 345.
11. Chattock et Tyndall. *Phil. Mag.*, **16** (1908) 24 ; **21** (1911) 585.
12. Franck et Pohl. *Verh. d. deut. phys. Ges.*, **9** (1907) 69.
13. Franck. *Id.*, **12** (1910) 291 et 613.
14. Haines. *Phil. Mag.*, **30** (1915) 563 ; *Ibid.*, **31** (1916) 339,
15. Baeyer. *Verh. d. deut. phys. Ges.*, **10** (1908) 96.
16. H. Dember. *Ann. der Phys.*, **30** (1909) 131.
17. J. Franck et G. Hertz. *Verh. d. deut. phys. Ges.*, **15** (1913) 34.
18. B T. Beatty. *Phil. Mag.*, **26** (1913) 183.
19. E. v. Behr et I. Franck. *Verh. d. deut. phys. Ges.*, **16** (1914) 57.
20. W. Pawlow. *Proc. Roy. Soc.*, **90** (1914) 398.
21. Franck et Hertz. *Verh. d. deut. phys. Ges.*, **15** (1913) 373 ; **15** (1913) 613 ; **15** (1913) 929 ; et *Phys. Zeitschr*, **14** (1913) 1115 ; *Verh. d. deut. phys. Ges.*, **16** (1914) 457 ; **16** (1914) 512 ; **18** (1916) 213 ; G. Hertz. *Verh. d. deut. phys. Ges.*, **19** (1917) 268 ; Franck et Hertz. *Phys. Zeitsch.* **20** (1919) 132.
22. B. Davis. *Phys. Rev.*, **5** (1915) 118.
23. Newman. *Phil. Mag.*, **28** (1914) 753.
24. F. S. Galicher. *Phys. Rev.*, **8** (1916) 561.
25. N. Akeson. *Steizb. Heidelberg*, n° 21, 1914 ; *Lunds Arsskrift.* **12** (1916) n° 11.
26. Mac Lennen et Henderson. *Proc. Roy. Soc.*, **91** (1915) 485 ; **92** (1916) 305 ; **93** (1916) 574 ; Mac Lennen et A. Thomson. *Proc. Roy. Soc.*, **92** (1916) 584 ; Mac Lennen et Key. *Id.*, **92** (1916) 591 ; Mac Lennen. *Phys. Rev.*, **10** (1917) 84 ; Mac Lennen et Young. *Phil. Mag.*, **36** (1918) 450 ; Mac Lennen. et Ireton. *Id.*, **36** (1918) 461 ; Mac Lennen et Young. *Proc. Roy. Soc.*, **95** (1919) 273 ; Mac Lennen et Edwards. *Trans. Roy. Soc. of Canada*, **9** (1915) 167.
27. O. W. Richardson et C. B. Bazzoni. *Phil. Mag.* ; **32** (1916) 426 ; **34** (1917) 285 ; *Nature*, **98** (1916) 5 ; Bazzoni. *Phil. Mag.*, **32** (1916) 566.
28. Millikan. *Phys. Rev.*, **7** (1916) 355.
29. T. Tate. *Phys. Rev.*, **7** (1916) 686 ; **10** (1917) 77. T. Tate et D. Foote. *Jour. Washington Acad. of Sc.*. **7** (1917) 517 ; *Bull. Bur. of Standards*, n° 317, 8 février 1918 ; *Phil. Mag.*, **36** (1918) 64.
30. D. Foote et L. Mohler. *Phil. Mag.*, **37** (1919) 33 ; Tate et Mohler. *Jour. Washington Acad. of Sc.*, **8** (1918) 513 ; Wood et Mohler. *Phys. Rev.*, **11** (1918) 70 ; Wood et Okano. *Phil. Mag.*, **34** (1917) 177.
31. F. S. Goucher. *Phys. Rev.*, **8** (1916) 561 ; B Davis et F. S. Goucher. *Id.*, **10** (1917) 84. **13** (1919).
32. I van der Bijl. *Phys. Rev.*, **9** (1917) 173 ; **10** (1917) 546.
33. Hughes et Dixon. *Phys. Rev.*, **10** (1917) 495.
34. F. M. Bishop. *Id.*, **9** (1917) 567 et **10** (1917) 244.
35. Hebb. *Phys. Rev.*, **11** (1918) 179.
37. Kunz. *Phys. Rev.*, **11** (1918) 246.
37. Dearle. *Proc. Roy. Soc.*, **92** (1916) 608.
38. F. Palmer. *Phys. Rev.*, **32** (1911) 1.
39. L. et E. Bloch. *C. R. Acad. d. Sc.*, **155** (1912) 930.
40. L. B. Lœb. *Phys. Rev.*, **8** (1916) 633.
41. Kia Lok Yen. *Phys. Rev.*, **11** (1918) 337.
42. Horton et Davies. *Proc. Roy. Soc.*, **95** (1919) 335.
43. K. T. Compton. *Phys. Rev.*, **10** (1917) 80.
44. Benade. *Phys. Rev.*, **9** (1917) 77 ; **11** (1918) 184 et 234.
45. H. C. Rentschler. *Phys. Rev.*, **13** (1919) 297.
46. C. F. Hagenow. *Phys. Rev.*, **13** (1919) 415.
47. S. Korrer. *Phys. Rev.*, **13** (1919) 281.

ANALYSES

Radioactivité

Sur la Collision des particules α avec les atomes légers. I. Hydrogène. — Rutherford (E.). [*Phil. Mag.*, **37** (1919) 537-561]. — Ce mémoire ouvre une série relative à des expériences exécutées pendant la guerre, avec de grands intervalles. Aussi devons-nous avouer qu'il paraît un peu touffu les descriptions d'expériences, l'estimation de ce qu'on peut négliger comme probablement petit, les calculs et les discussions étant assez enchevêtrés. Le point de départ de sir Rutherford se trouve dans les deux derniers mémoires publiés par Marsden en 1914 et 1915 sur les scintillations produites par les atomes d'hydrogène animés d'une grande vitesse à la suite d'un choc avec une particule α du Radium C.[1] Marsden avait été amené à conclure en faveur d'une forte probabilité pour que de l'hydrogène fût produit par transformation radioactive. Ce serait évidemment un résultat de première importance, l'hélium étant le seul élément léger observé jusqu'alors dans les transformations radioactives. Sir Rutherford a employé comme source de rayons α un petit disque recouvert de radium C dont l'activité était mesurée au moyen d'un électroscope à rayons γ. Dans la plupart des expériences elle équivalait à celle d'une quantité de radium comprise entre 5 et 80 milligrammes. Le disque était activé par séjour dans l'émanation et les scintillations comptées 20 minutes après la mise en place du disque dans l'appareil, plein d'hydrogène sous la pression atmosphérique. Le disque constitue alors une source de rayons α homogènes, doués d'un parcours total de 7 cm. Voici les conclusions du mémoire.

1. Dans toutes les collisions où les noyaux atomiques se rapprochent de plus 3.10^{-13} cm. le nombre et la distribution des atomes d'hydrogène qui prennent de grandes vitesses sont entièrement différents de ceux que l'on peut calculer d'après l'hypothèse que les noyaux peuvent être regardés comme des charges ponctuelles se repoussant mutuellement en raison inverse du carré de leur distance.

2. Les atomes d'hydrogène lancés par les particules α rapides, de 7 cm. de parcours, ont des vitesses presque toutes dirigées dans la direction des particules α qui les ont lancées et presque égales les unes aux autres.

3. La distribution des vitesses des atomes d'hydrogène devient de plus en plus hétérogène quand la vitesse des particules α diminue. Pour des particules α de parcours moindre que 4 cm. dans l'air, la distribution et l'absorption des atomes d'hydrogène sont en accord convenable avec la théorie simple bien que les nombres d'atomes observés soient plus grands que ne l'indique la théorie.

4. Le nombre des atomes d'hydrogène lancés par des particules α de 7 cm. de parcours est 30 fois plus grand que le nombre théorique. Il diminue très rapidement quand le parcours des particules α diminue lui-même de 3 à 2 cm. En moyenne il faut que 10^5 particules α traversent 1 cm. d'hydrogène pour donner naissance à 1 atome d'hydrogène rapide.

5. Quand le parcours des particules α est de 7 cm., il suffit que la plus courte distance du noyau d'un atome d'hydrogène et de la direction du mouvement de la particule α avant le choc soit moindre que $2,4.\ 10^{-13}$ cm. pour que l'atome d'hydrogène devienne un atome rapide. La distance apsidale correspondante entre les deux noyaux est d'environ $3,5.\ 10^{-13}$ cm.

6. Comme l'a observé Marsden, la source radioactive émet des atomes d'hydrogène. Le nombre observé en est petit, et il est difficile de savoir avec certitude si ces atomes d'hydrogène proviennent de la transformation radioactive ou d'hydrogène occlus dans la source.

Voici maintenant comment sir Rutherford discute ces résultats.

D'après la théorie des noyaux atomiques, le noyau chargé est supposé avoir de si petites dimensions qu'il peut encore être regardé comme un point pour des distances de l'ordre de 10^{-11} cm. Ce point de vue trouve une justification remarquable dans le succès avec lequel Bohr et ceux qui ont suivi la même voie que lui ont pu expliquer les particularités du spectre de l'hydrogène. Les expériences de Geiger et Marsden[1], en mettant en évidence la grandeur de l'angle de dispersion des atomes lourds comme ceux de l'or, ont montré que le noyau de l'atome d'or peut être regardé comme un point chargé pour des distances de l'ordre de 3.10^{-12} cm. et que la loi de répulsion en raison inverse du carré de la distance est encore valable pour ces distances. Dans la collision des particules α et des atomes d'hydrogène, les présentes expériences montrent que les noyaux atomiques s'approchent davantage encore, c'est-à-dire jusqu'à 3.10^{-13} cm. Il faut s'attendre à ce que pour d'aussi petites distances, voisines du diamètre de l'électron, le noyau de l'atome d'hélium ne puisse plus être regardé comme ayant une structure aussi simple que celle d'un point. C'est en effet ce qui ressort de l'expérience. Une telle conclusion ne saurait invalider la théorie nucléaire telle qu'on l'entend ordinairement, mais l'étude des forces au voisinage du noyau est importante pour guider dans l'évaluation de ses dimensions réelles.

Il est clair, d'après les résultats obtenus dans ce travail, qu'une collision intime entre une particule α et un noyau d'hydrogène est un phénomène excessivement rare.

Sur 100.000 particules α traversant 1 cm. d'hydrogène dans les conditions normales, une seule donne naissance à un atome d'hydrogène rapide, alors que, en traversant cette épaisseur, chaque particule α traverse en moyenne la sphère d'action de 10.000 molécules d'hydrogène. Sur 10^9 collisions avec des molécules d'hydrogène, il n'y en a donc qu'une seule, en moyenne, où la particule α passe assez près du noyau pour donner naissance à un atome d'hydrogène rapide. Sans doute, des atomes d'hydrogène en nombre beaucoup plus grand reçoivent des collisions moins directes des mouvements plus ou moins rapides, mais ils ne peuvent être décélés au delà du parcours des particules α.

Il est clair aussi que dans des collisions aussi intimes, chaque atome d'hydrogène, à l'intérieur d'une molécule complexe quelconque, agit comme s'il était seul, et que les atomes d'hydrogène rapides prennent naissance aussi bien d'une substance où l'hydrogène est combiné que dans l'hydrogène libre. C'est ce que confirme pleinement l'expérience.

Pour parvenir à une explication de ces résultats anormaux, il faut avoir présent à l'esprit ces deux faits saillants : 1° les atomes d'hydrogène produits par les particules α

1. Marsden. *Phil. Mag.*, **27** (1914) 824 et **30** (1915) 240.

1. Geiger et Marsden., *Phil. Mag.*, **25** (1913) 604.

avant plus de 6 cm. de parcours sont projetés en grande majorité dans la direction de ces particules et ont des vitesses peu différentes les unes des autres; 2° le nombre de ces atomes d'hydrogène rapides est beaucoup plus grand que ne l'indique la théorie simple des charges ponctuelles.

Si l'on suppose que les noyaux atomiques agissent comme des charges ponctuelles, l'explication ne s'améliore pas à imaginer que les charges libres portées par ces noyaux sont plus grandes qu'on ne l'admet ordinairement; car si cette hypothèse conduisait bien à un nombre plus grand d'atomes d'hydrogène rapides, elle ne rendrait pas compte de l'égalité de leurs vitesses : on trouverait, pour chaque vitesse un nombre plus grand d'atomes lancés avec cette vitesse.

Si l'on admet que les forces centrales diminuent plus rapidement que ne l'indique la loi de l'inverse du carré de la distance, on arrive bien à une augmentation relative du nombre des atomes projetés. C'est ce qui résulte des calculs effectués par Darwin[1] pour le cas d'une loi de répulsion en raison inverse du cube de la distance, et il n'est pas difficile de voir que cette augmentation relative du nombre des atomes de grande vitesse devient d'autant plus marquée que la loi de variation des forces centrales est plus rapide.

En tous cas, cependant, le faisceau des atomes d'hydrogène devrait être extrêmement hétérogène pour toutes les vitesses des particules α incidentes. Il semble donc hors de doute qu'aucune loi simple de forces centrales ne peut rendre compte des faits expérimentaux.

Cela ne doit pas surprendre, car nous avons toute raison de croire que la particule α possède une structure complexe et se trouve probablement constituée de quatre noyaux d'hydrogène et de deux électrons négatifs[2]. Si nous supposons, pour plus de simplicité, que le noyau d'hydrogène agit comme une charge ponctuelle aux distances dont il s'agit, nous avons encore un système compliqué de forces quand le noyau d'hydrogène se trouve près de la particule α.

Nous avons vu que les phénomènes anormaux avec l'hydrogène se produisent quand la distance des deux noyaux en collision devient moindre que 3.10^{-13} cm. D'autre part, Geiger et Marsden ont montré que l'on peut rendre compte des résultats expérimentaux sur la dispersion des particules α par l'or au moyen de la loi simple du carré de la distance, et que dans ce cas la plus petite distance de rapprochement des noyaux est d'environ 3.10^{-12} cm, c'est-à-dire 10 fois la précédente. D'autre part le diamètre de l'électron est généralement considéré comme égal à $3,6.10^{-13}$ cm. On peut en conclure que le noyau de l'hélium a également un diamètre du même ordre, soit 3.10^{-13} cm.

A une distance aussi faible la force qui s'exerce entre deux noyaux positifs est énorme (5 kilogrammes environ avec la loi du carré de la distance). On conçoit qu'il puisse en résulter des changements de configuration dans la structure complexe du noyau d'hélium, même des déformations de l'électron, si toutefois elle sont possibles. Il doit en résulter une variation excessivement rapide des forces agissant entre les deux noyaux en collision, et la répulsion peut même se changer en attraction. Il se peut qu'on explique ainsi les faits observés aussi bien pour la projection des atomes dans la direction des particules α, que pour l'excès du nombre de ces atomes sur ce qu'indique la théorie simple.

Cette hypothèse d'une déformation des noyaux permettrait de conserver la loi élémentaire de l'inverse du carré de la distance. De plus la grandeur des forces résultantes qu'elle mettrait en jeu pendant la collision pourrait bien avoir pour effet une rupture du noyau d'hélium. Toutefois on n'a encore observé aucun indice de ce phénomène.

L. Dunoyer.

1. Darwin. *Phil. Mag.* **27** (1914) 499.
2. Rutherford. *Phil. Mag.* **27** (1914) 488.

Sur la collision des particules α avec les atomes légers II. Vitesse de l'atome d'hydrogène. — Rutherford (E.). [*Phil. Mag*, **37** (1919) 562-571]. — On a vu, dans le précédent mémoire, que dans le choc les particules α et des atomes d'hydrogène les noyaux atomiques se rapprochaient tellement que la rupture de ces noyaux ou de l'un d'eux pouvait être envisagée comme possible. Pour élucider ce point sir Rutherford a effectué une détermination du rapport $\frac{e}{m}$ et de la vitesse maxima des atomes d'hydrogène projetés afin de les comparer aux valeurs que fournit la théorie simple du choc, laquelle ne suppose point une telle rupture. Pour faire cette détermination il a employé la méthode ordinaire de déviation par un champ magnétique et par un champ électrique.

Il faut pour cela réaliser une source définie d'atomes d'hydrogène rapides. Cette source a été constituée par une pellicule mince de paraffine (30 μ d'épaisseur) fixée sur un cadre et placée auprès de la source de rayons α (disque recouvert de radium C). Les atomes d'hydrogène rapides qui prennent naissance dans cette pellicule traversent deux fentes parallèles puis une lame mince de fer avant de sortir de la boîte métallique rectangulaire, placée entre les pôles d'un électro-aimant et dans laquelle on fait le vide. Tout près de la lame de fer, avec interposition d'écrans d'aluminium, et à l'extérieur de l'appareil se trouve l'écran au sulfure de zinc sur lequel on compte les scintillations dues aux atomes d'hydrogène. Ces scintillations sont du reste baucoup plus pâles que celle des rayons α, à égalité de parcours (le parcours maximum des atomes d'hydrogène produit par des rayons α ayant 7 cm. de parcours est de 28 cm.). Cela peut provenir du petit nombre d'ions produit par ces atomes d'hydrogène sur un parcours donné. On mesure au microscope l'écartement des centres des deux bandes dans lesquelles se produisent les scintillations suivant qu'on établit le champ dans un sens ou dans l'autre.

Une difficulté provient de ce que les vitesses des atomes d'hydrogène dont on observe les scintillations ne sont pas toutes les mêmes. Mais d'après les pouvoirs absorbants des écrans interposés on peut connaître leurs parcours maximum et minimum, et par suite, comme leurs vitesses sont proportionnelles aux racines cubiques de ces parcours, on peut savoir par quel facteur il faut multiplier leur vitesse maxima v_0 pour avoir, en fonction de cette vitesse, la vitesse moyenne des atomes observés. On trouve ainsi, pour le rapport $\frac{mu_0}{e}$ la valeur $3,15.10^5$, tandis que la théorie simple de la collision donne $3,2.10^5$. L'accord est satisfaisant.

Il est plus difficile de mesurer la déviation électrostatique. Le faisceau d'atomes rapides passe entre deux plateaux métalliques longs de 6,02 cm et distants de 0,155 cm. entre lesquels il faudrait établir une différence de potentiel de 30 000 volts pour le dévier complètement. Il est donc nécessaire de faire un excellent vide, et il faut le faire très rapidement. Ce résultat est obtenu par l'emploi combiné d'une pompe Fleuss, d'une pompe Gaede à mercure et d'une pompe Langmuir à diffusion. Le vide nécessaire est ainsi obtenu en 2 minutes. Le laboratoire ne disposant pas de 30 000 volts continus, il a fallu se contenter d'une force électromotrice moindre et cumuler les déviations électrostatiques et magnétiques, dont on peut séparer les effets en renversant le sens du champ électrique. Un

étude systématique de l'action d'un champ magnétique progressivement variable sur le nombre des scintillations permet de connaître pour quels champs magnétiques H_1 et H_2, agissant seuls, on aurait le même nombre de scintillations qu'en superposant au champ H réel les champs électriques + X ou − X. En appelant u la vitesse on a ainsi les deux équations

$$H eu + X e = H_2 eu$$
$$H eu - X e = H_1 eu$$

d'où

$$u = \frac{2X}{H_2 - H_1}$$

Il faut encore tenir compte, comme plus haut, de l'inégalité des vitesses des différents atomes et faire en outre une correction de 12 %, dont le mode d'évaluation n'est pas précisé, pour tenir compte de ce fait que le champ électrique n'agit qu'entre les électrodes tandis que le champ magnétique agit sur tout le parcours. Dans ces conditions on arrive à trouver pour la vitesse maxima u_0 la valeur

$$u_0 = 3{,}12.10^9 \text{ cm./sec.}$$

tandis que la théorie simple donne

$$u_0 = 3{,}07.10^9$$

D'après la valeur trouvée pour $\frac{mu_0}{e}$ par la déviation magnétique seule, on obtint

$$\frac{e}{m} = 10^4 \text{ unités électromagnétiques.}$$

La valeur de $\frac{e}{m}$ pour l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse est 9570. L'accord est assez bon pour autoriser à conclure que les atomes d'hydrogène à long parcours produits par le choc des particules α transportent l'unité de charge positive. De plus l'accord entre les valeurs observées et les valeurs calculées d'après la théorie élémentaire du choc montre que, pendant le choc, il n'y a pas de déperdition sensible d'énergie par rayonnement et qu'il est légitime d'admettre la conservation de l'énergie et des quantités de mouvement.

Le mémoire se termine par le compte rendu des expériences qui ont été faites pour tenter d'expliquer une particularité curieuse des scintillations produites par les atomes d'hydrogène rapides. Les scintillations doubles, ou paraissant du moins simultanées, sont 3 à 4 fois plus nombreuses que celles que fournit, par exemple, un dépôt actif de thorium. Sur 30 à la minute on en compte en moyenne 5 au lieu de 1,5. On a calculé, d'après la théorie de Marsden et Barratt[1] les nombres probables de scintillations séparées par des intervalles moindres que 1/10 de seconde, ou que 1/2 seconde, ou que 1 seconde et comparé ces nombres à l'énumération réelle, d'ailleurs difficile et pénible. On a pu ainsi mettre en évidence l'impossibilité pour l'œil de distinguer entre la simultanéité véritable et une succession plus rapide que le 1/10 de seconde. On a pu également montrer l'accord entre la théorie et l'expérience pour les rayons α du polonium et pour les successions lentes d'atomes d'hydrogène, tandis que le nombre des « doubles » pour ceux-ci est à peu près égal à deux fois celui qu'indique la théorie pour les intervalles de moins de 1/10 de seconde. Mais l'auteur ne croit pas pouvoir cependant conclure d'une manière définitive. L. Dunoyer.

1. Marsden et Barratt. *Proc. Roy. Soc.* **23** (1911) 367 et **24** (1918) 59.

Sur la collision des particules α avec les atomes légers. III Atomes d'azote et d'oxygène. — Rutherford (E.). [*Phil. Mag.*, **37** (1919) 571-580]. — Ce mémoire fait partie de l'ensemble de recherches consacrées par sir Rutherford à la production d'atomes rapides par collision avec les particules α. Il a pour base théorique les travaux de Bohr[1] et de Darwin[2] sur cette question.

Si l'on appelle x le parcours dans l'hydrogène d'un atome électrisé de charge e et de masse m animé d'une vitesse égale à celle d'une particule α de masse M, de charge E et de parcours R dans l'hydrogène, on a

$$\frac{x}{R} = \frac{m}{M} \cdot \frac{E^2}{e^2}$$

Si donc l'atome, après collision avec une particule α, transporte une charge égale à deux unités, son parcours sera le quart seulement de celui qu'il aurait s'il transportait une charge unique.

Mais les atomes projetés n'ont pas tous la même vitesse. D'après la théorie, leur vitesse est proportionnelle à la racine cubique de leur parcours. En réalité sir Rutherford fait intervenir la puissance 2,9. Sous cette hypothèse on constate que pour les atomes de H, He, Li, Gl, Bo, C, Az et O, le parcours de l'atome projeté est plus grand que celui de la particule α. Avec des particules α de 7 cm. de parcours, les parcours des atomes projetés, sous l'hypothèse qu'ils emportent une charge simple, seront égaux à 28,0 pour He, 19c,6 pour Li, 15c,4 pour Gl, 12c,4 pour B°, 11c,2 pour C, 9c,3 pour Az, 7c,8 pour O. Pour tous les autres atomes ils seront moindres que celui des particules α, et par conséquent la méthode des scintillations ne permettra pas de reconnaître les atomes projetés.

Quelques expériences préliminaires ont été faites sur l'hélium. Le nombre des scintillations correspondant à des parcours de l'ordre de 28 cm. est très petit par rapport à celui qu'on observe dans les mêmes conditions pour l'hydrogène. On en conclut que les atomes d'hélium projetés par collision avec des particules α portent comme celle-ci une charge double.

D'autres essais ont porté sur le lithium, le bore et le glucinium, en employant des couches de sels soumis au rayonnement α. Mais de grandes difficultés proviennent du défaut d'uniformité des couches.

Ces difficultés ne se présentent pas pour les gaz ; l'étude de l'azote et de l'oxygène présentait donc un intérêt particulier. Elle a été faite en plaçant dans l'air un disque recouvert de Ra C (activité en rayons γ équivalente à 30 mmg de Ra) en face d'un écran au sulfure de zinc, à une distance de 7 cm. environ. Un puissant électro-aimant dévie et élimine les rayons β. Les courants de convection dus à l'échauffement de l'électro-aimant évitent toute contamination de l'écran par la matière active. Le maximum de parcours des particules α est nettement défini. Mais de nombreuses scintillations s'observent encore, avec une diminution graduelle, jusqu'à 9 cm. Au delà de cette distance, on n'observe plus que les scintillations, beaucoup moins nombreuses et très lentement décroissantes, dues à l'hydrogène de la vapeur d'eau de l'air.

De ces expériences il semble résulter que les atomes d'azote et d'oxygène projetés portent une simple charge.

Toutefois dans des expériences faites directement sur l'oxygène et l'acide carbonique les scintillations ont montré sensiblement le même éclat, pour le même parcours, qu'avec l'azote. Or d'après la théorie, les atomes projetés d'oxygène devraient avoir un parcours considérablement moindre que

1. Bohr. *Phil. Mag.* **25** (1913) 10.
2. Darwin. *Phil. Mag.*, **27** (1914) 499.

ceux d'azote. Cette constatation fait penser que peut-être les scintillations observées étaient-elles dues, non pas à des atomes projetés d'azote ou d'oxygène, mais à des particules α de plus long parcours, allant jusqu'à 9 cm. Une discussion, où M. Rutherford utilise les photographies bien connues de C. T. R. Wilson, le conduit à rejeter cette hypothèse et à conclure que ses expériences portaient bien sur des atomes d'Az et d'O projetés.

Le mémoire se termine par une évaluation du nombre d'atomes lancés par une particule α ou plutôt du nombre de particules α qui doivent traverser 1 cm. de gaz pour que l'une d'elles, en moyenne, produise un atome rapide d'azote ou d'oxygène. Ses expériences conduisent M. Rutherford au nombre $4{,}5\ 10^6$. Mais il juge plus probable que c'est 7.10^6 particules α qu'il faut pour produire un atome d'azote ou d'oxygène rapide. Il fait remarquer que ce nombre n'est pas très différent de celui qu'il a trouvé pour l'hydrogène, 10^5. On peut donc admettre le même pour A, O, et H.

Il suit de là que la plus courte distance à laquelle la trajectoire d'une particule α doit passer du noyau d'un atome d'azote ou d'oygène pour en faire un atome rapide, est de même ordre que pour l'hydrogène, soit $2{,}4.\ 10^{-13}$ cm. La plus courte distanee réalisée pendant le choc entre les noyaux serait le double de la valeur correspondant à l'hydrogène, $3{,}8.10^{-13}$ cm. par conséquent, au lieu de $1{,}9.10^{13}$ cm.

L'ensemble de ces expériences montre aussi, incidemment, que les rayons α de 11,3 cm, de parcours que sir Rutherford a observés jadis avec un dépôt actif de thorium[1] étaient peut-être, en réalité, des atomes d'oxygène projetés. Le rayonnement α traversait en effet une feuille de mica. L. Dunoyer.

Collision des particules avec les atomes légers. IV. Anomalie relative à l'azote. Rutherford (E.). [*Phil. Mag.*, **37** (1919) 581-587]. — Un plateau métallique, recouvert d'un dépôt de radium C, donne toujours des scintillations, sur un écran de sulfure de zinc, loin au delà de la fin du parcours maximum des rayons α. Les atomes rapides qui produisent ces scintillations transportent une charge positive et possèdent à peu près le même parcours et la même énergie que les atomes d'hydrogène projetés par le choc des rayons α traversant une atmosphère d'hydrogène. Le présent mémoire, qui clôt provisoirement la série, est consacré à l'étude de ces scintillations « naturelles ».

Les circonstances de leur production présentent des particularités assez surprenantes. Elles sont beaucoup plus nombreuses dans l'air que dans l'oxygène ou l'acide carbonique. Leur éclat est sensiblement le même que celui des scintillations produites par les atomes d'hydrogène. Pour en trouver la cause, de multiples expériences ont été faites, dans des conditions où le pouvoir absorbant de l'atmosphère ou des écrans interposés entre la source et l'écran au sulfure de zinc était toujours supérieur à 9 cm. d'air, parcours maximum des atomes rapides d'azote et d'oxygène.

Ces expériences montrent d'abord que ces scintillations de long parcours ne peuvent être expliquées ni par la vapeur d'eau présente dans l'air, ni par les poussières de l'air. Elles ne sont pas dues non plus à un phénomène superficiel qui aurait son siège sur la source ou sur les écrans. Elles sont dues à l'azote, et diminuent quand on passe de l'azote à l'air dans la proportion où l'azote existe dans l'atmosphère. Le parcours maximum pour lequel on peut les observer semble égal à celui des atomes rapides d'hydrogène (28 cm.) sans qu'il soit possible d'affirmer qu'il n'est pas un peu plus grand. Leur nombre équivaut, dans l'air, à celui que l'on observe avec une colonne d'hydrogène de même longueur sous la pression de 6 cm. de mercure. On peut en conclure que sur 12 collisions donnant naissance à des atomes rapides d'azote de 9 cm. de parcours une seule produit une particule à très long parcours (de 28 cm. environ).

Ainsi « pour le parcours aussi bien que pour l'éclat des scintillations, les atomes à très long parcours produits dans l'azote ressemblent étroitement à des atomes d'hydrogène et sont, selon toutes probabilités, des atomes d'hydrogène ». La vérification de cette très importante conclusion a été tentée par la mesure de la déviation magnétique, mais sans qu'un résultat définitif ait pu être obtenu.

L'intérêt comme la hardiesse des vues qui terminent le mémoire méritent que nous les rapportions intégralement. Voici comment les expose M. Rutherford.

« D'après les résultats obtenus, il est difficile d'échapper à la conclusion que les atomes de long parcours résultant de certaines collisions entre des particules α et des atomes d'azote sont, non pas des atomes d'azote, mais des atomes d'hydrogène ou des atomes de masse atomique 2. Si c'est bien le cas, nous devons en conclure que l'atome d'azote est désintégré sous l'action des forces intenses développées dans une collision intime avec une particule α, et que l'atome d'hydrogène ainsi libéré forme une partie constituante du noyau de l'atome d'azote. Nous avons déjà attiré l'attention (mémoire III) sur le fait assez surprenant que le parcours des atomes rapides d'azote dans l'air est à peu près le même que celui des atomes d'oxygène, bien qu'une différence de 19 % dût être observée. Si, dans des collisions qui donnent naissance à des atomes rapides d'azote, l'hydrogène est en même temps arraché, cette différence devient explicable, puisque l'énergie de la particule incidente doit être partagée entre deux systèmes.

Il est digne de remarque que, tandis que la majorité des atomes légers ont des poids atomiques de la forme $4n$ ou $4n+3$, en désignant par n un nombre entier, l'azote est le seul atome dont le poids atomique soit de la forme $4n+2$. Les données radioactives conduiraient ainsi à admettre que le noyau d'azote est formé de 3 noyaux d'hélium ayant chacun la masse atomique 4, unis avec 2 noyaux d'hydrogène ou bien avec un seul noyau de masse 2. Si les noyaux d'hydrogène sont les émissaires du système principal de masse 12, le nombre de collisions intimes avec les noyaux d'hydrogène qui sont liés au noyau central doit être moindre que si ces derniers étaient libres, car la particule α en collision pénètre dans le champ combiné du noyau d'hydrogène et de la masse centrale. Dans ces conditions, on doit s'attendre à ce que la particule α n'approche qu'occasionnellement assez près du noyau d'hydrogène pour lui donner le maximum de vitesse, quoique dans beaucoup de cas elle puisse lui donner une énergie suffisante pour rompre ses attaches avec la masse centrale. Ce point de vue expliquerait pourquoi le nombre d'atomes d'hydrogène rapides fournis par l'azote est moindre que le nombre correspondant dans l'hydrogène libre et moindre également que le nombre d'atomes d'azote rapides. Les résultats généraux indiquent que les noyaux d'hydrogène libérés sont distants de la masse atomique principale d'environ 2 fois le diamètre de l'électron ($7\ 10^{-13}$ cm). Sans connaître la loi de forces pour d'aussi petites distances, il est difficile d'apprécier l'énergie requise pour libérer le noyau d'hydrogène ou de calculer la vitesse maxima dont peut être animé l'atome d'hydrogène détaché. On ne doit pas s'attendre, *a priori*, à ce que la vitesse ou le parcours de cet atome, enlevé à un atome d'azote, soient identiques à

1. Rutherford et A. B. Wood. *Phil. Mag.*, **31** (1916) 379.

ceux qui correspondent à une collision dans l'hydrogène libre.

Si l'on considère la grande énergie cinétique d'une particule α émise par le radium C, la collision intime d'une telle particule avec un atome léger semble être le moyen le plus propre à produire la rupture de celui-ci; car les forces qui agissent sur les noyaux dans une pareille collision paraissent plus grandes que celles que peuvent développer aucun des agents actuellement utilisables. Avec l'énorme intensité des forces mises en jeu, il n'est pas tellement surprenant que l'atome d'azote puisse subir une désintégration tandis que la particule α elle-même échappe à la rupture en ses constituants. Dans leur ensemble, ces résultats suggèrent que si des particules α — ou des projectiles semblables — d'énergie plus grande encore étaient utilisables expérimentalement, nous pourrions espérer rompre la structure nucléaire de la plupart des atomes légers. »

L. Dunoyer.

Électronique

Les fluctuations en physique. — Fürth (R.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 302-350]. — Exposé d'ensemble de la théorie des fluctuations et de ses principales applications.

L. Bloch.

Sur un procédé possible pour déterminer les deux constantes caractéristiques de l'éther. — Lodge (O.) [*Phil. Mag.*, **37** (1919) 465-471]. — (Cette communication n'est que l'exposé d'une conception *a priori*, et non l'exposé de résultats acquis).

Les deux constantes K et μ qui caractérisent les propriétés de l'éther électromagnétique et optique, sont complètement et simplement définies, en fonction des grandeurs connues, par les deux relations :

$$\mathrm{F} = \frac{ee'}{\mathrm{K}.r^2} \quad \text{et} \quad \mathrm{F} = \frac{mm'}{\mu.r^2}$$

lesquelles sont indépendantes de toutes hypothèses sur le système d'unités employées.

Les dimensions d'une charge électrique et d'un pôle magnétique sont donc

$$e = \mathrm{L}\sqrt{\mathrm{K.F}} \quad \text{et} \quad m = \mathrm{L}\sqrt{\mu.\mathrm{F}}$$

Bon nombre de grandeurs électriques s'expriment en fonction des seules grandeurs mécaniques, les dimensions inconnues disparaissant, par exemple : $\frac{1}{2}\mathrm{LI}^2$ et $\frac{1}{2}\mathrm{SV}^2$ sont vraiment des énergies; R.S, $\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{R}}$ et $\sqrt{\mathrm{LS}}$ sont vraiment des temps; $\frac{1}{\sqrt{\mu\mathrm{K}}}$ est vraiment une vitesse; il en résulte que le produit $e.m$ a les mêmes dimensions ($\mathrm{ML}^2\,\mathrm{T}^{-1}$) que la constante h de Planck : on arrive d'ailleurs à des valeurs numériques voisines l'une de l'autre, d'une part dans les mesures directes de la constante h (6,547 10^{-27} C. G. S.), d'autre part dans une évaluation indirecte basée sur la relation logique $4\pi m_1 \times 4\pi e_1 = \frac{h}{2\mu}$, où e_1 est la charge de l'électron, et m_1 le pôle magnétique correspondant à l'électron près de s'échapper, soit sensiblement $m_1 = \mu c e_1$, si c est la vitesse de la lumière (le calcul ainsi conduit, à partir de $e_1 = 4{,}774\ 10^{-10}$ U. E. S., conduit à $h = 7{,}5\ 10^{-27}$ C. G. S.).

Mais, lorsque les deux constantes ne se combinent pas pour disparaître, les grandeurs correspondantes ne sont plus exprimables de façon absolue en fonction des grandeurs mécaniques : tant qu'on ne connaîtra pas la nature des grandeurs μ et K, on ne pourra établir que des systèmes artificiels d'unités, comme les systèmes actuels électrostatiques ou électromagnétiques.

Sur ces grandeurs μ et K, la théorie de Maxwell nous donne seulement une relation certaine : l'équation $\nabla^2 + \mu\mathrm{K}\frac{d^2}{dt^2} = o$ applicable aux vecteurs électromagnétiques, entraîne les conclusions que μK est l'inverse $\frac{1}{\mathrm{G}^2}$ du carré de la vitesse de propagation de la lumière.

On connaît d'autre part les considérations qui conduisent à voir des analogies d'une part entre K et un coefficient élastique, d'autre part entre μ et un coefficient d'inertie, ces propriétés étant celles de l'éther; on précise cette hypothèse en admettant que $\frac{4\pi}{\mathrm{K}}$ serait l'élasticité transversale de l'éther, et $4\pi\mu$ sa densité.

L'auteur a exposé ailleurs (*Phil. Mag.*, avril 1907, p. 488 — « The Ether of space ») les raisons qui le conduisent à considérer l'éther comme la matière incompressible dont seraient faits les électrons, et à lui attribuer une densité très grande de l'ordre de 10^{12} gram. par c. c. L'élasticité de l'éther devrait alors être de l'ordre de 10^{33} cgs, pour que le rapport des deux soit 9.10^{20}, carré de la vitesse de la lumière. Il cherche si des expériences pourraient être instituées pour contrôler cette théorie :

Si l'on se représente un champ magnétique, dont les lignes de force sont toujours fermées, comme un champ tourbillonnaire de l'éther, l'énergie du champ magnétique sera la mesure de l'énergie cinétique de ces tourbillons. Une mesure de la vitesse de l'éther dans ces tourbillons conduirait donc à une évaluation de sa densité.

L'expérience proposée consiste à faire interférer des rayons lumineux après leur avoir fait parcourir en sens opposés un circuit fermé auquel est superposé un champ magnétique.

Avec l'hypothèse d'une densité égale à 10^{12}, il faudrait des solénoïdes à 1 million d'ampères-tours par centimètre pour donner à l'éther du champ magnétique une vitesse de $\frac{1}{5}$ de centimètre par seconde, soit une altération relative possible de la vitesse de la lumière, égale à 10^{-11}, qu'il s'agirait de mettre expérimentalement en évidence.

On arriverait à ce résultat avec un parcours de l'ordre de 30 mètres pour la lumière, et un dispositif de mesure d'interférences dont la sensibilité atteindrait le millième de longueur d'onde.

L'auteur signale d'ailleurs que, dans son hypothèse, 10^{12} serait, pour la densité de l'éther, un maximum extrême, de sorte que les mesures à faire se présenteraient sans doute un peu plus favorables.

Après avoir ainsi déterminé la densité de l'éther, on en déduirait son élasticité, en lui supposant applicables les lois de la mécanique ordinaire.

Jean Villey.

Une extension de la théorie électronique des métaux. I. Thermoélectricité et conduction métallique. — Caswell (A.-E.). [*Phys. Rev.*, **13** (1919) 386]. — L'auteur reprend et développe les calculs classiques de Drude et de J.-J. Thomson en introduisant l'hypothèse supplémentaire que le nombre d'électrons par unité de volume augmente exponentiellement avec la température. Il retrouve le résultat que le pouvoir thermoélectrique est fonction linéaire de la température, ainsi que les relations paraboliques entre la force thermoélectrique

et la température, l'effet Peltier et la température. L'effet Thomson est différent pour différents métaux, il peut être soit négatif, soit positif, mais son coefficient de température sera en général positif.

Introduisant comme seconde hypothèse la variation avec la température du nombre des centres positifs que peut rencontrer l'électron (atomes, molécules et groupes de molécules), l'auteur montre que la conductibilité électrique des métaux peut diminuer quand la température augmente sans suivre exactement la loi de la proportionnalité inverse. Les particularités que présentent les alliages au point de vue de la conductibilité électrique peuvent aussi s'expliquer. La conductibilité calorifique peut augmenter ou diminuer avec la température, le coefficient de sa variation dépend à la fois de la température et de la nature du métal.

Une troisième hypothèse, savoir que les centres positifs contribuent à la conductibilité thermique, mais non à la conductibilité électrique conduit à cette conclusion que la valeur usuelle du rapport de Wiedemann-Franz-Lorenz est trop faible. Les variations de ce rapport, quand on passe d'un métal à l'autre à la température ordinaire, peuvent s'expliquer assez bien.

L'auteur conclut que cette théorie perfectionnée s'adapte mieux aux faits que la théorie simple de Drude. Il estime qu'on peut regarder comme démontrées les variations exponentielles de la densité électronique avec la température, et comme très probable une variation plus lente, mais dans le même sens, de la densité des centres positifs.

L. Bloch.

Dimensions et forme de l'électron. — Compton (A. H.) [*Phys. Rev.*, (1919) 20]. — L'auteur appelle l'attention sur deux difficultés de fait qui paraissent inconciliables avec la théorie actuelle de la diffraction des rayonnements de haute fréquence par des électrons supposés ponctuels. D'abord, d'après cette théorie, le coefficient de diffraction spécifique devrait toujours être supérieur à 0,2, tandis que l'expérience fournit pour certains rayons X ou rayons γ très durs des coefficients environ 4 fois plus petits. De plus, si l'électron est très petit par rapport à la longueur d'onde, la théorie usuelle conduit à une intensité de rayonnement diffracté qui est la même à l'arrière ou à l'avant d'une lame métallique ; au lieu de cela l'expérience, comme on sait, donne toujours une intensité plus grande à l'arrière qu'à l'avant.

M. Compton se propose d'expliquer ces désaccords en supposant que les dimensions de l'électron sont comparables à la longueur d'onde ; il se produit alors des différences de phase entre le rayonnement diffracté à l'avant ou à l'arrière d'un électron. Par le calcul, on peut trouver le coefficient de diffraction dans les trois hypothèses suivantes : 1° électron sphérique rigide sans rotation ; 2° électron sphérique à surface flexible ; 3° anneau d'électricité flexible et mince. Étant donné le peu de précision des données expérimentales les trois hypothèses expliquent à peu près également bien la variation du coefficient de diffraction avec la longueur d'onde. Pour expliquer l'écart entre l'intensité diffractée à l'avant et à l'arrière d'une lame, l'hypothèse de l'électron annulaire flexible semble préférable à celle de l'électron sphérique flexible, celle de l'électron rigide doit être rejetée.

L'auteur conclut que l'électron a des dimensions comparables avec la longueur d'onde des rayons les plus pénétrants, il estime le rayon de l'électron à 2.10^{-10} cm. Ce rayon est le même dans tous les éléments. Il semble qu'il soit nécessaire d'introduire la rotation de l'électron sur lui-même si l'on veut expliquer les différences d'intensité dans le rayonnement diffracté à l'avant et à l'arrière d'une lame.

L. Bloch.

Propriétés mécaniques et électrodynamiques de l'électron. — Megh Nad Saha [*Phys. Rev.*, 12 (1919) 34]. — Application de la notation vectorielle de Minkowski à l'expression des équations fondamentales de l'électrodynamique des corps en mouvement.

L. B.

A propos de l'action mutuelle à grande distance de deux électrons décrivant des orbites fermées. — Crehore (A. C.) [*Phys. Rev.*, 13 (1919) 89]. — L'auteur revient, à propos des objections de Schott, sur le calcul de l'action mutuelle de deux électrons en mouvement, et il montre que l'ordre de grandeur de cette action est énormément supérieur (10^{27} fois) à celui des forces de gravitation.

L. Bloch.

Détermination des constantes électroniques du bismuth. — Trebacchi (G. C.) [*Nuov. Cim.*, 16 (1918) 197]. — La théorie électronique de Drude a été soumise au contrôle de l'expérience, particulièrement par Zaha et par Senapa, en combinant des mesures électriques avec des mesures thermiques. On n'a pu obtenir de la sorte un système de valeurs parfaitement admissibles pour représenter les différentes constantes électroniques des métaux. M. Trebacchi, utilisant les formules de Corbino, a repris ce contrôle dans le cas du bismuth au moyen de mesures purement électriques. Il arrive à expliquer d'une manière satisfaisante par la théorie de Drude les variations de résistance sous l'action du champ magnétique et les écarts par rapport à la loi de Wiedemann-Franz.

L. Bloch.

Pouvoir thermoélectrique et résistance électrique du bismuth dans le champ magnétique. — La Rosa (M.) [*Nuov. Cim.*, 18 (1919) 26-39]. — Dans un premier travail expérimental l'auteur construit les courbes représentatives de la variation du pouvoir thermoélectrique et de la résistance du bismuth jusqu'à 12.000 gauss. Dans un second travail de discussion théorique il compare des résultats avec les formules qu'il déduit de la théorie électronique des métaux et aboutit à une confirmation précise des idées de Drude et de J.-J. Thomson.

L. Bloch.

Variation magnétique de résistance et diminution du coefficient de Hall par accroissement du champ. — Corbino (O. M.) [*Nuov. Cim.*, 16 (1918) 185]. — Etablissement de formules simples permettant de calculer par des observations faites sur une seule et même lame métallique à température fixe, les constantes N_1, N_2, V_1, V_2 de la théorie électronique (nombre et mobilité des ions positifs et négatifs). Les observations doivent porter sur l'effet Hall sous champ faible et sous champ intense ainsi que sur la variation de résistivité sous l'action du champ.

La théorie de Corbino a été mise en œuvre expérimentalement par Trebacchi.

L. Bloch.

Passage des électrons photoélectriques à travers les métaux. — Compton (K.-E.) et Ross (L.-W). [*Phys. Rev.*, 13 (1919) 374]. — Les effets photoélectriques qu'on observe sur une lame très mince d'or ou de platine déposée sur du quartz (la lumière arrivant du côté du quartz) dépendent essentiellement d'une quantité λ, analogue à un parcours moyen, et qui mesure la distance qu'un électron libéré par la lumière ultraviolette peut parcourir à l'intérieur du métal sans perdre la faculté d'être émis à l'extérieur. Les auteurs établissent les formules théoriques qui relient le courant photoélectrique à l'épaisseur du métal et ils confrontent ces formules avec leurs résul-

tats expérimentaux. Cette comparaison vient à l'appui de l'idée que les électrons libérés par la lumière ultraviolette à l'intérieur du métal perdent brusquement leur énergie au moment de certaines « catastrophes » ou « collisions » séparées par de libres parcours moyens. Ces derniers sont du même ordre (mais un peu plus grands) que les distances des atomes. Les mesures indiquent un parcours moyen de 2,67 10^{-7} dans le platine et $5,5.10^{-7}$ dans l'or. On voit que les électrons photoélectriques proviennent d'une couche extrêmement mince.

Certaines irrégularités présentées par les courbes du platine (maximums doubles) indiquent que ce métal se dépose d'abord sur le quartz sous forme d'une modification électropositive relativement instable qui se transforme spontanément dans la forme stable ordinaire.

L. Bloch.

Émission et absorption des photo-électrons par le platine et l'argent. — Stuhlmann (O.) [*Phys. Rev.*, **13** (1919) 109]. — Des lames minces d'argent et de platine ont été déposées sur du quartz par pulvérisation cathodique d'un filament. Ces lames, d'épaisseur décroissante du centre jusqu'aux bords, ont été calibrées par comparaison avec des lames d'épaisseur constante. Les courbes du courant photoélectrique en fonction de l'épaisseur présentent une première branche ascendante presque rectiligne, un maximum très accusé, puis une décroissance d'allure exponentielle (la lumière pénètre par la lame de quartz). Une théorie relativement simple montre qu'il doit s'agir, pour les épaisseurs très faibles, d'une diffraction simple (*single scattering*) des électrons photoélectriques, tandis qu'aux épaisseurs plus grandes il y a des collisions multiples accompagnées de perte d'énergie. M. Stuhlmann déduit de ses mesures que le coefficient d'absorption spécifique $\frac{d}{\rho}$ du platine est le même que celui de l'argent pour les électrons libérés par la longueur d'onde $\lambda = 2260$. La valeur de ce coefficient est 37.000 cm² g^{-1}. Une pareille constance ne paraît pas se maintenir lorsqu'au lieu d'opérer sur des photoélectrons on opère sur des rayons cathodiques hétérogènes ou des rayons β.

L. Bloch.

Détermination expérimentale du potentiel d'ionisation par les électrons dans l'hélium. — Horton (F.) et Davies (A. C.) [*Proc. Roy. Soc.*, A. **95** (1919) 408-428]. — Bohr a établi une théorie de la structure atomique, en combinant la théorie du quantum de radiation et le schéma de constitution des atomes à noyau proposé par Rutherford. Il en a déduit, pour quelques atomes simples, la chute de potentiel minimum que doit subir un électron pour être capable de provoquer l'ionisation par choc (M. Bohr; *Phil. Mag*, **26** (1913) 476).

La comparaison des valeurs ainsi calculées, avec les résultats des déterminations expérimentales, peut servir de vérification à cette théorie.

L'atome d'hélium aurait, après celui d'hydrogène, la constitution la plus simple : l'atome normal serait constitué par deux électrons tournant, suivant des orbites non radiantes, autour d'un noyau positif portant une charge double de la charge élémentaire.

D'après les formules de Bohr la chute de potentiel minimum nécessaire pour séparer un électron d'un atome d'hélium serait de 29 volts environ, tandis que les résultats expérimentaux de divers observateurs sont voisins de 20 volts. Bohr a proposé l'explication suivante de cette contradiction : la chute de potentiel mesurée dans ces expériences provoquerait non pas la séparation d'un électron de l'atome, mais le passage de l'état normal à un autre état stationnaire de l'atome dans lequel un des deux électrons décrirait une orbite de plus grandes dimensions que celle de l'autre. Lorsque l'électron extérieur retombe sur son orbite primitive, des radiations seraient émises avec des fréquences assez élevées pour libérer des électrons des parties métalliques de l'appareil par effet photoélectrique : cet effet secondaire aurait pu être confondu, par les expérimentateurs avec une ionisation par choc des atomes d'hélium.

Les mesures expérimentales effectuées, suivant la méthode de Lenard, ont donné 20,5 volts à Franck et Hertz. (*Deutsch. Phys. Ges. Verh.*, **15** (1913) 34) et 20 volts à Pawlow (*Roy. Soc. Proc.* A-**90** (1914) 398). Bazzoni, en étudiant les discontinuités de la courbe du courant en fonction de la différence de potentiel entre une cathode de tungstène chauffée et une anode cylindrique concentrique, a trouvé 20 volts.

Il est remarquable que les déterminations expérimentales indirectes ont donné des résultats plus conformes à ceux que prévoit la théorie de Bohr :

Aston (*Roy. Soc. Proc.*, A-**80** (1907) 45, a mesuré l'épaisseur de l'espace obscur découvert par lui entre l'espace obscur de Crookes, et la cathode, et, en admettant que les électrons émis par la cathode y acquièrent l'énergie cinétique suffisante pour produire des ionisations par choc, il en a déduit 30 volts comme valeur du potentiel minimum d'ionisation.

C. et M. Cuthbertson ont établi la relation expérimentale $\mu - 1 = \frac{C}{n_o^2 - n^2}$ entre la dispersion des gaz, la fréquence n_o des vibrations libres de leurs atomes, et la fréquence n de la lumière incidente; cela les conduit (*Roy. Soc. Proc.*, A-**84** (1910) 13 pour l'hélium, où $n_o^2 = 3,499, 10^{31}$; et de là, en utilisant la relation du quantum $eV = hn_o$, avec $e = 4,77. 19^{-10}$ unités électrostatiques, et $h = 6,55.10^{-27} \frac{\text{gr. cm}^2}{\text{sec}}$ ils arrivent à $V = 24,4$ volts.

Enfin Richardson et Bazzoni (*Phil. Mag.* **34** (1917), 285), en étudiant les limites, vers la haute fréquence, du spectre de l'hélium ont trouvé une fréquence extrême égale à celle qu'on déduit, par la relation $eV = hn$, du potentiel d'ionisation calculé par la théorie de Bohr.

Le travail expérimental présenté par les auteurs a pour but de reprendre à titre de contrôle de la théorie de Bohr, la mesure du potentiel d'ionisation de l'hélium, avec les précautions voulues pour bien distinguer l'intervention éventuelle d'un effet photoélectrique par radiations sans ionisation directe.

L'appareil comporte, comme source d'électrons, un filament de tantale F, maintenu incandescent par un courant électrique. Le champ accélérateur auquel sont soumis ces électrons est réalisé par la somme de deux champs successifs : l'un V_1, contre le filament et une première toile de platine D, et maintenu invariable, pour éviter de faire varier l'intensité du flux d'électrons émis par le filament; l'autre V_2, entre la toile D et une seconde toile de platine C, est modifié à volonté pour faire varier le champ accélérateur total $(V_1 + V_2)$. L'ionisation à étudier se produit entre la toile C et une troisième toile de platine B; entre C et B on établit un champ V_3 de sens opposé à celui de V_1 et V_2, chargé d'arrêter les électrons qui ont traversé la toile C, et d'amener au contraire vers la toile B les ions positifs auxquels ils ont donné naissance par leurs chocs sur les atomes d'hélium.

La toile de platine B constitue le fond d'une boîte métallique K, entièrement tapissée de platine à l'intérieur,

et qui sert de protection électrostatique à l'électrode électrométrique A. Celle-ci est un disque plan, parallèle à la série des toiles métalliques successives, et peut être à volonté plus ou moins rapprochée de la toile B. Entre la toile B et l'électrode A, on établit un dernier champ V_4, dont la grandeur et le sens peuvent être modifiés à volonté.

Tout ce dispositif est monté dans un large tube de verre, où l'on peut, après les précautions classiques pour éliminer tous les gaz occlus, réaliser des atmosphères d'hélium très pur, raréfiées à volonté. Un solénoïde, enroulé sur ce tube, permet de superposer aux champs électriques signalés ci-dessus (tous parallèles à l'axe du tube) un champ magnétique destiné à éviter des déviations latérales des électrons.

Le principe de la méthode est le suivant : étudier et comparer pour deux valeurs égales et opposées du champ V_4 les courbes des courants recueillis sur A en fonction du champ accélérateur $(V_1 + V_2)$. Quand ces courants sont dus seulement à un effet photoélectrique de radiations émises par les chocs entre B et C et pénétrant à l'intérieur de K à travers B, le renversement du champ V_4 donnera des courants de signes contraires, sensiblement symétriques. Au contraire, dans le cas d'ionisation par chocs, les ions positifs qui pénètrent à travers B sont tous recueillis par A lorsque le sens de V_4 est celui qui convient; mais si on renverse V_4 en lui laissant une faible intensité, il n'y a pas renversement du courant correspondant, et une partie de ces ions positifs pourra même atteindre encore A grâce à la vitesse que leur avait imprimée le champ V_3 : le terme correspondant, dans le courant total observé, restera positif et sera seulement diminué d'intensité.

Tous les électrons du flux actif n'ont pas exactement la même vitesse, et ce sont les plus rapides d'entre eux qui provoquent le début des phénomènes observés (radiation ou ionisation par chocs). Aussi, lorsque le voltage accélérateur est $(V_1 + V_2)$, il faut prendre, pour mesure de la vitesse des électrons actifs, non pas exactement $(V_1 + V_2)$, mais la valeur de la chute de potentiel V_3 de sens opposé, établie entre C et B, au-dessous de laquelle quelques électrons émis par F peuvent atteindre et traverser la toile B.

L'examen des courbes de courants ainsi obtenues, pour des valeurs croissantes de $(V_1 - V_2)$ et des valeurs positives et négatives de V_4, conduit aux conclusions suivantes :

A partir de la vitesse correspondante à 20,5 volts environ, les électrons provoquent, par leurs chocs sur les atomes d'hélium, une radiation capable de provoquer l'effet photoélectrique. C'est seulement à partir de 25,7 volts environ qu'ils provoquent l'ionisation par chocs.

Les expériences ainsi conduites ayant permis de distinguer la nature des deux discontinuités correspondantes dans la courbe des courants, on peut accentuer ces discontinuités, et par conséquent la précision des déterminations par le procédé suivant :

Dans la méthode précédente, le champ retardateur V_3 arrêtant les électrons, les chocs efficaces se produisent seulement dans une couche gazeuse extrêmement mince à la surface de C. Si nous annulons V_3, les chocs efficaces se produiront dans tout le volume compris entre les toiles C et B. Il suffit de donner à V_4 le sens convenable et une intensité suffisante pour empêcher tous les électrons émis par F qui pénètrent à travers B de parvenir jusqu'à l'électrode électrométrique A; on recueillera sur A un courant d'abord très faible, qui augmentera brusquement au moment où intervient la radiation par chocs, et dont la courbe présentera un second point anguleux, lorsque se produit l'ionisation par chocs.

Avec ce montage, on peut d'ailleurs déterminer avec beaucoup de précision le potentiel de radiation par chocs, sans avoir à faire la correction de la vitesse initiale d'émission des électrons. Cette détermination est basée sur le fait que les chocs des électrons sur les atomes sont parfaitement élastiques au-dessous de ce potentiel critique[1]. Alors si on prend une pression gazeuse assez élevée et une température du filament assez basse, pour être sûr qu'aucun électron émis par F ne traverse l'espace entre C et B; si V_4 est légèrement supérieur au potentiel critique, aucun électron n'atteindra A; au contraire, s'il est légèrement inférieur, on pourra recueillir sur A un courant négatif croissant en même temps que le champ accélérateur V_2.

Toutes ces discussions conduisent à prendre comme valeurs les plus probables : 20,4 volts pour le potentiel de radiation, et 25,6 volts pour le potentiel d'ionisation. Ce dernier chiffre est un peu inférieur à celui (29 volts) qui est prévu par la théorie de Bohr. Jean VILLEY.

Potentiels de résonance et d'ionisation des électrons dans les gaz monoatomiques. Argon, Néon, Hélium. — **Rentschler (H. C.)** [*J. of the Franklin Inst.* **188-3** (1919) 408]. — L'hélium et le néon ne présentent pas le phénomène de résonance (déplacement d'un électron de l'atome par un électron étranger, mais sans projection hors de l'atome).

L'argon au contraire le présente; et le « potentiel de résonance », ou chute de potentiel de l'électron perturbateur, est de 12 volts environ.

Il est également ionisable (un électron se séparant alors de l'atome) — et le potentiel d'ionisation est voisin de 17 volts. G. TOUVY.

Perte d'énergie due à l'émission d'électrons par un filament de tungstène incandescent. — **Sô (M.)** [*Proc. phys. mathem. Soc., Japan*, **1** (1919) 122]. — L'auteur se propose de déterminer s'il y a intérêt à supprimer l'émission d'électrons dans les lampes à filament de tungstène remplies d'azote. Il conclut à un accroissement de rendement inférieur à 0,08 pour 100, et par conséquent peu intéressant dans la pratique.

L. BRÜNINGHAUS.

Sur les causes d'élargissement des raies spectrales. — **Gianfranceschi (G.)** [*Nouv. Cim.*, **18** (1919) 57]. — L'auteur n'envisage, parmi les causes d'élargissement des raies, que l'explication classique par l'effet Doppler. Il propose à titre d'hypothèse une variation statistique autour de certaines valeurs moyennes des paramètres qui caractérisent le mouvement de l'électron.

L. BLOCH.

Le spectre de l'hélium et la charge électrique unité. — **Sanford (F.)** [*Astroph. Journ.*, **49** (1919) 337]. — Dans un précédent travail, l'auteur a montré comment, en supposant que les électrons émissifs gravitent sur des orbites circulaires ou elliptiques autour d'une charge positive centrale, cette charge pour une longueur d'onde quelconque peut être calculée au moyen de la relation $Q = 2,882.10^{-12}/\sqrt{\lambda}$, où Q est la charge centrale. Il a montré aussi que la constante de Rydberg N est le nombre d'ondes d'un électron gravitant autour d'une charge positive $Q = 2e = 9,548.10^{-10}$ U. E. S.

Si cela est exact, il serait possible de calculer la charge centrale effective correspondant à une ligne quelconque d'une série quelconque répondant à la formule de Ritz $\pm \nu = N \left(\frac{1}{qr} - \frac{1}{pr}\right)$. On aurait $Q = 2e\sqrt{1/p^2 - 1/q^2}$. Ce calcul fut fait

1. Cf. FRAYCK et HERTZ. *Deutsch Phys. Ges. Verh.* **15** (1913) 34 et BENADE et CAMPTON. *Phys. Rev.* **11** (1918) 184.

dans le précédent travail pour toutes les séries connues de l'hydrogène. L'auteur montre qu'il est aussi possible de le faire pour les six séries connues du spectre de l'hélium.

L. Brüninghaus.

Théorie cinétique du magnétisme en général. — Honda (K.) et Okubo (J.) [*Phys. Rev.*, **13** (1919) 6]. — M. Honda fait ressortir le caractère un peu simpliste de la théorie de Langevin, qui néglige tout à fait les rotations moléculaires. Tout en déclarant que sa propre théorie est essentiellement différente de celle de Langevin, il semble suivre une marche fort analogue à celle de ce physicien. En envisageant des molécules rigides tournant à grande vitesse autour d'un axe qui coïncide avec l'axe magnétique, il trouve que l'application d'un champ extérieur entraîne un mouvement de nutation moyen équivalant à un paramagnétisme. Par contre, la composante du moment magnétique qui est perpendiculaire à l'axe de rotation donne lieu à du diamagnétisme. Les propriétés globales du corps dépendent du rapport des moments d'inertie principaux ainsi que de la vitesse propre de rotation. M. Honda retrouve des formules assez voisines de celles de Langevin, mais qui présentent un degré de généralité plus grand. Il pense expliquer l'allure des courbes magnétiques en fonction de la température sans avoir besoin de recourir à l'hypothèse du champ moléculaire de Weiss.

L. Bloch.

Radiations

Remarques sur la question de la quantification du mouvement d'un solide autour d'un point fixe. — Epstein (P.) [*Phys. Zeitschr.*, **20** (1919) 289]. — Il est très important pour la théorie des chaleurs spécifiques et pour d'autres problèmes de pouvoir écrire correctement les conditions de quanta dans le cas du corps solide quelconque mobile autour d'un point fixe. Ces conditions avaient d'abord été obtenues sous des formes incompatibles par Planck, Epstein et Reiche. Depuis lors, Planck a apporté à son calcul une modification qui conduit au même résultat que celui de Reiche. Dans le présent travail, Epstein fait voir à son tour que sa première conclusion était erronée et qu'on retrouve le résultat de Reiche par la méthode de séparation des variables. En employant une transformation de contact due à Bruns, l'auteur établit que le mouvement de l'ellipsoïde à trois axes inégaux est intégrable par séparation des variables. Cette séparation peut se faire de différentes manières (le problème rentre dans les cas de dégénérescence), mais, comme toujours, si les conditions de quanta sont différentes, les valeurs calculées pour l'énergie, et par suite les conséquences physiques, demeurent les mêmes.

L'auteur compare la formule à laquelle il est conduit pour la chaleur spécifique de l'hydrogène avec celle qui a été récemment discutée par S. Rotszajn. Aucune de ces deux formules n'est pleinement satisfaisante.

L. Bloch.

Action mécanique et osmotique de l'énergie rayonnante sur les milieux qu'elle traverse. Théorie de la photophorèse. — Michaud (E.) [*C. R.*, **168** (1919) 770-772]. — Ehrenhaft[1] a montré que l'action de la lumière sur les particules ultramicroscopiques se traduisait soit par une répulsion (photophorèse positive) observée avec les particules à pouvoir réflecteur élevé et s'expliquant par la pression de radiation ordinaire, soit par une attraction (photophorèse négative) observée avec les particules de soufre ou de sélénium, à indice élevé.

La photophorèse négative résulte très simplement des formules de l'optique énergétique.

Eliminant en effet la température entre les relations donnant l'énergie U et l'entropie S d'un volume v en fonction de la température,

$$U = av\,T^4$$

$$S = \frac{4}{3}\,av\,T^3$$

il vient, en tenant compte de ce que

$$a = kn^3,$$

$$U = \frac{1}{n}\left(\frac{3}{4}\,S\right)^{\frac{4}{3}} kv^{-\frac{1}{3}}$$

Laissons l'entropie et le volume constants et faisons varier l'indice de dn, nous recueillerons un travail $d\,T = -\,d\,U$ tel que

$$\frac{d\,T}{U} = \frac{dn}{n}$$

L'énergie rayonnante tend donc à attirer vers elle les corps à indice élevé.

A. Foch.

1. *Ann. Phil.* **56** (1918) 81-132.

Note sur le coefficient du rayonnement total d'une enceinte isotherme. — Coblentz (W.) [*Phys. Rev.*, **14** (1919) 174]. — Il s'agit du coefficient σ de la loi de Stefan, dont M. Coblentz a déterminé la valeur par une importante série de mesures faites en 1917. Le nombre qu'il a proposé est $\sigma = 5{,}72\ 10^{-12} \pm 0{,}012$ watt cm^{-2} deg^{-4}. Ce nombre ne coïncide pas avec celui qui a été donné par Kahanowicz (*Nuovo Cimento*, **13** (1917) 142, lequel propose la valeur $\sigma = 5{,}61\ 10^{-12}$. M. Coblentz montre que l'écart des deux nombres s'explique très bien du fait que M. Kahanowicz a négligé d'introduire une correction d'état hygrométrique pouvant facilement atteindre 1,5 ou 2 pour cent.

L. Bloch.

Nouvelle détermination expérimentale de l'éclat du corps noir et de l'équivalent mécanique de la lumière — Hyde (F.), Forsythe (E.), Cady (E.) [*Phys. Rev.*, **13** (1919) 45]. — Les mesures ont été faites entre 1700 et 2600° K en prenant pour point de fusion de l'or 1336° K et pour valeur de la constante $C_2 = 14350$.

On propose comme étalon de lumière absolu la valeur de 7,2 bougies par cm² obtenue avec le corps noir à 2077° K.

L'équivalent mécanique de la lumière de longueur d'onde 5660 est 0,00150 ± 0,00005 watt par lumen.

L. Bloch.

Remarques sur la diffusion de la lumière par les gaz. — Fabry (C.) [*Jour. Phys.*, **7** (1917) 89]. — M. Fabry a eu l'idée très intéressante de rechercher si les formules de diffusion de la lumière, qui ont donné de si bons résultats dans l'interprétation du bleu de ciel (Lord Rayleigh), ne pourraient pas servir à l'explication d'autres phénomènes cosmiques. Dans l'application de ces formules il y aura toujours lieu de distinguer entre le cas où la diffusion est due à des molécules gazeuses et celui où elle est due à des particules solides de dimensions beaucoup plus grandes. Dans le premier cas, la lumière diffusée sera polarisée; dans le second, elle ne le sera pas. Dans le premier cas il y aura dans la lumière diffusée prédominance des

courtes longueurs d'onde (à cause de la loi de proportionnalité à $\left.\frac{1}{\lambda^4}\right)$; dans le second cas la lumière présentera son maximum dans une région spectrale dépendant de la nature des poussières diffusantes. Enfin, et c'est surtout à ce point de vue qu'est placé M. Fabry, on pourra calculer, une fois qu'on sera fixé sur la nature des centres diffusants, le nombre N des particules qui y prennent part : si le milieu diffusant est un véritable gaz, on pourra savoir quelle densité il doit avoir pour donner naissance à une diffusion d'intensité donnée. C'est en faisant des mesures photométriques de divers objets célestes (queues des comètes, lumière de ciel nocturne, lumière zodiacale, couronne solaire, etc.), qu'on pourra se faire une idée du degré de raréfaction des masses gazeuses nécessaires pour les expliquer.

M. Fabry remarque d'abord que l'air d'une salle de 1000 mètres cubes, éclairée par le soleil d'une belle journée d'été, se comporterait par diffusion comme une source lumineuse d'un éclat raisonnable, 80 bougies environ.

Une couche d'air de 1 mm. d'épaisseur dans les conditions normales deviendrait sous le rayonnement solaire une source secondaire comparable à une queue de comète. Les queues cométaires peuvent donc très bien être des masses diffusantes de gaz extraordinairement raréfié.

La luminosité du ciel nocturne pourrait aussi s'expliquer par diffusion sur l'hydrogène à un degré de raréfaction extrême (densité 10^{-14}). La lumière zodiacale peut également avoir son origine dans une atmosphère solaire. M. Fabry discute aussi le cas plus compliqué de la couronne solaire (masse gazeuse de densité décroissante) et trouve que l'intensité de la lumière diffusée correspond à une densité d'hydrogène qui serait, à 5′ du bord solaire, $\delta = 6{,}5 \cdot 10^{-9}$. M. Fabry fait voir encore, par quelques évaluations sommaires, comment les phénomènes de diffusion peuvent être compliqués par l'effet Doppler-Fizeau.

L. Bloch.

L'expérience de Michelson et son interprétation. — Righi (A.) [*Nuov. Cim.*, **16** (1918) 213]. — Théorie d'après laquelle l'expérience de Michelson doit donner un résultat négatif même si l'on n'admet pas la contraction de Lorentz. Cette théorie est fondée sur le principe d'Huyghens et suppose que les angles des miroirs de l'interféromètre sont exactement égaux à 90° et 45°. Néanmoins on est obligé d'admettre la contraction de Lorentz pour expliquer l'absence de déplacement des franges quand on passe de l'une ou l'autre des positions de Michelson aux positions intermédiaires situées à 45°. L. Bloch.

Les propriétés optiques de certaines structures de liquides anisotropes. — Grandjean (F.) [*Bull. Soc. Franç. Minér.*, (1919) janv.-mars]. — Les liquides anisotropes connus se comportent comme optiquement uniaxes. En un point il n'y a en général qu'une seule direction d'axe optique. En certains points dits « singuliers » il peut y avoir une infinité de directions se comportant comme des axes optiques. Ces points forment des « lignes singulières » qui sont des lignes de discontinuité optique.

Observons au microscope un liquide anisotrope placé entre un couvre-objet et un porte-objet sur lequel nous aurons tracé de fines raies au diamant.

1° Analyseur au maximum d'absorption. Le trait rectiligne est flou et non rectiligne. Il se déforme près de certaines lignes singulières. Celles-ci sont bordées de deux autres lignes parallèles et équidistantes entre lesquelles le champ est noir.

2° Analyseur au minimum d'absorption. Le trait rectiligne est net et rectiligne.

Il n'est pas déformé près des lignes singulières. Celles-ci ne sont pas bordées d'ombre.

3° Sans analyseur. Le trait rectiligne donne deux images polarisées à angle droit. Les lignes singulières sont bordées d'une ombre grise.

Des deux images du trait, l'une nette s'efface quand l'analyseur est au maximum d'absorption ; l'autre, floue, s'efface quand l'analyseur est au minimum d'absorption.

On interprète ces résultats en imaginant : 1° une onde sphérique donnant l'image ordinaire, et 2° une autre onde rappelant l'onde extraordinaire, mais non ellipsoïdale, les rayons qui la propagent étant des courbes gauches.

Dans l'ombre grise il n'y a pas d'onde extraordinaire puisque l'image floue ne s'y forme pas. L'onde ordinaire existe seule. Il n'y a donc qu'une partie de la lumière qui éclaire le champ et c'est pourquoi l'ombre est grise.

L'auteur traite le problème par le calcul en cherchant la condition pour que le temps mis par un rayon extraordinaire pour aller d'un point A à un point B soit minimum. Il trouve qu'il n'y a pas toujours un rayon extraordinaire passant par deux points quelconques.

Etant donné une droite singulière et un demi-plan passant par cette droite, les rayons extraordinaires situés dans ce demi-plan se réfractent sur les faces d'un dièdre opposé d'angle $2\,\frac{(N-1)}{N}\,\pi$.

A l'intérieur de ce dièdre aucun rayon extraordinaire n'arrive : d'où le phénomène de l'ombre grise.

F. Canac.

Une nouvelle formule de distribution de l'énergie spectrale (II). — **Priest (I. G.)** [*Phys. Rev.*, **14** (1919) 191]. — L'auteur a proposé précédemment la loi

$$E\lambda = D_1 T^5 e^{-D_2\left[A^{-\frac{4}{3}} - (\lambda T)^{-\frac{4}{3}}\right]^2}$$

Avec les valeurs suivantes des constantes :

$$A = 2{,}920 \qquad D_2 = 4{,}481.$$

Il montre à présent que les valeurs

$$A = 2{,}940 \qquad D_2 = 4{,}640$$

s'accordent mieux avec l'ensemble des faits.

L. Bloch.

Distribution de l'énergie dans les spectres. — Nicholson (J. W.) [*Nat.*, **103** (1919) 495]. — (*Méthode employée due au Dr Merton*). — L'auteur emploie la méthode de photométrie photographique. Le spectrographe est disposé à la manière ordinaire. Un prisme de verre à teinte neutre est mastiqué à un autre prisme de verre incolore, de façon à former une lame plan parallèle. Le tout est monté devant la fente du spectrographe. L'arête du premier prisme est orientée perpendiculairement à la fente. Il en résulte que, lorsqu'on se déplace en sens contraire de l'arête, l'intensité lumineuse s'affaiblit progressivement, jusqu'à arrêter complètement l'impression photographique. Chaque ligne, et même chaque radiation à l'intérieur d'une ligne de largeur suffisante (ou assez dispersée), se prolonge d'autant plus loin dans la direction opposée à l'arête du prisme absorbant qu'elle est plus forte. Il en résulte un moyen de classer rigoureusement les lignes ou radiations par ordre d'intensités, d'après leur longueur, dont la mesure est facile à imaginer.

Cette élégante méthode a été employée d'abord à l'étude de la distribution de l'intensité dans les lignes du spectre

de l'hydrogène traversé par la décharge condensée. L'élargissement bien connu des lignes que l'on observe dans ces conditions se distingue nettement de celui dû à l'effet Doppler. Les contours des lignes produits par cet effet sont des paraboles ayant l'axe de la ligne comme axe de symétrie. On observe, au contraire, une terminaison en coin, avec des traces de l'apparition de nouvelles composantes lorsque le condensateur est placé dans le circuit. Les séparations des composantes de Hα ont pu être mesurées. On retrouva les valeurs déjà trouvées par Stark. L'effet de l'élargissement réside dans le « phénomène de Zeeman électrique » qui se produit dans les champs électriques intenses.

L'auteur montre également, par l'emploi de la même méthode, que la série de Balmer de l'hydrogène, présumée longtemps comme étant une série diffuse, est en réalité une série principale, dans laquelle les séparations des composantes de chaque ligne décroît conformément à la théorie.

L. Brüninghaus.

Note sur la distribution de l'énergie dans le spectre visible de la flamme cylindrique d'acétylène. — Hyde (P.) Forsyth (E.) et Cady (E.). [*Phys. Rev.*, **13** (1919) 157]. — Entre 0,4 μ et 0,7 μ le spectre du brûleur cylindrique à acétylène (type Eastman) peut être considéré comme identique à celui du corps noir à 2360° K.

L Bloch.

Distribution de l'énergie dans le spectre visible de la flamme cylindrique d'acétylène. — Coblentz (W.) [*Phys. Rev.*, **14** (1919) 168]. — A propos d'une discussion soulevée par Hyde, Forsythe et Cady, l'auteur indique qu'à l'ordre de précision des mesures le rayonnement de la flamme cylindrique d'acétylène coïncide avec celui du corps noir à la même température (2100° C) dans toute l'étendue du spectre comprise entre 0,45 et 0,70 μ. Pour les longueurs d'onde plus courtes les erreurs expérimentales peuvent aller de 5 à 10 pour 100.

L. Bloch.

Distribution de l'énergie dans le spectre visible d'une flamme cylindrique d'acétylène. — Hyde (E. P.), Forsythe (W. E.), Cady (F. E.) et Coblentz (W. W.) [*Journ. Frank Inst.*, **188** (1919) 129 et 399]. — Entreprenant de vérifier la comparabilité de la distribution d'énergie dans le spectre visible, d'une telle flamme, avec celle d'un corps noir, l'Eastman Kodak C° et le Bureau des Etalons, par toutes les diverses méthodes employées, ont identifié la courbe de l'Eastman Standard burner, de 0μ,4 à 0μ,7, avec celle d'un corps noir à 2360° absolus. Le terme de comparaison était fourni par des lampes au tungstène. L'utilité de ce travail était grande depuis l'usage courant de l'acétylène en photométrie. — Coblentz corrobore ce chiffre de 2360° absolus pour le spectre visible d'une flamme cylindrique d'acétylène (8 mm de fente), qu'il avait étudié très complètement. Ses déterminations, faites sur le spectre entier, au prix de grandes difficultés, et en faisant de minutieuses corrections, atteignent une précision de 0,5 % dans le rouge, mais seulement 10 % dans le violet.

G. Touvy.

La distribution de l'énergie dans le spectre de l'oxyde d'erbium. — Mallory (W. S.) [*Phys. Rev.*, **14** (1919) 54]. — L'émission du spectre de bandes caractéristiques de l'erbium est bien due au solide lui-même et non à une impureté ou à une vapeur qui s'en dégagerait. Le spectre prend naissance par simple élévation de température, quel que soit le dispositif employé pour amener l'oxyde d'erbium à cette température. Toutefois l'émission est nettement sélective, les bandes vertes par exemple ayant une intensité bien supérieure à celle du rayonnement de même longueur d'onde émis par le corps noir à la même température.

L. Bloch

Théorie de Bohr et spectres des rayons X. — Smekal (A.) [*Verh. deut. Phys. Ges.*, **21** (1919) 149]. — L'auteur cherche à expliquer les « défauts de combinaison » des rayons X, c'est-à-dire le fait que l'on a pour les fréquences Kα, Kβ, Lα, une relation

$$K\alpha + L\alpha - K\beta = \Delta \neq 0$$

L'hypothèse qu'il propose est celle-ci : l'électron dont le passage brusque sur un anneau intérieur (préalablement privé d'un de ses corpuscules) produit l'émission d'un rayon X est emprunté à l'un des anneaux extérieurs où il se trouve en surnombre. C'est par exemple un corpuscule libre qui aura été provisoirement appelé sur cet anneau par l'attraction d'ensemble de l'atome chargé positivement. L'hypothèse de M. Smekal diffère de celle de Kossel en ce sens que la somme des nombres d'électrons des deux anneaux entre lesquels se fait le passage a la même valeur qu'à l'état normal, tandis que pour Kossel cette somme est moindre d'une unité. On peut alors recalculer les variations d'énergie, corrélatives du passage de l'électron d'un anneau à l'autre, et l'on trouve des valeurs de Δ différentes de zéro, sans qu'il soit besoin pour cela de renoncer à l'exacte validité de l'hypothèse de Bohr touchant les fréquences.

L. Bloch.

Mesures de précision dans les spectres des rayons X. — Manne Siegbahn [*Phil. Mag.*, **37** (1919) 601-612.]. — Dans les mesures dont il s'agit l'auteur pense avoir atteint une précision cent fois supérieure à celle des mesures antérieures. Elles portent sur les longueurs d'onde relativement grandes, supérieures à 1 A°.

D'après lui cette précision résulte de ce que l'angle de réflexion Φ qui figure dans la formule de Bragg

$$n\lambda = 2\, d \sin \Phi$$

où n est le numéro d'ordre de la réflexion et d de la constante du réseau cristallin, était auparavant mesuré géométriquement. Par sa méthode l'angle Φ est déterminé par l'angle dont il faut faire tourner la plaque photographique pour recevoir les impressions du neuvième ordre de part et d'autre du rayon direct. Cet angle est simplement lu sur un cercle divisé précis. Quand la plaque est tournée de 4Φ (et le cristal de $2\Phi + 180°$) les lignes spectrales reviennent sur leurs positions primitives. Quand l'angle n'est qu'à peu près de 4Φ, les lignes ne se recouvrent qu'à un petit écart près. En mesurant cette distance, la petite correction à 4Φ peut être aisément calculée avec la précision désirable.

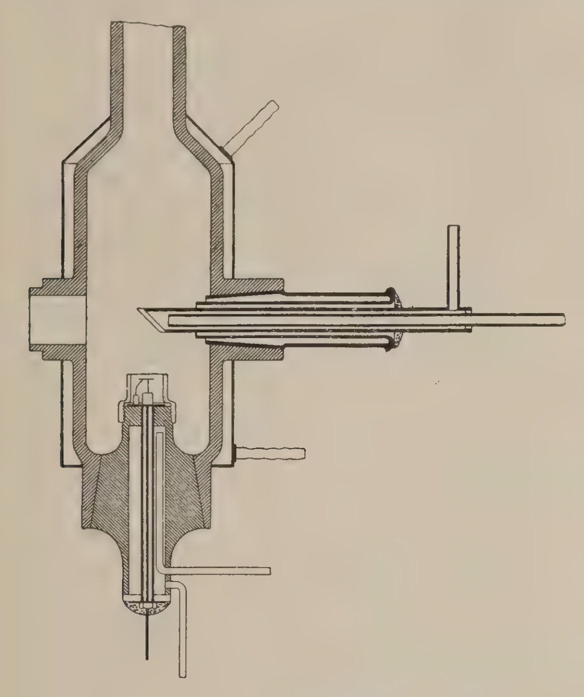
Comme les ondes de grande longueur (relative) sur lesquelles portent ces mesures sont très absorbables par l'air, un spectrographe spécial, dans lequel on fait un vide de 0,1 à 0,01 mm. de mercure, a été construit. Après de nombreux essais on a adopté un tube à rayons X entièrement métallique (fig. 1). La cathode est formée d'une spirale de tungstène. L'anticathode est isolée par un tube de verre. Une gaine métallique, reliée à la cathode, et formée d'un cylindre que l'on peut visser plus ou moins, permet de régler l'étendue du foyer d'émission des rayons cathodiques. Des circulations d'eau refroidissent les parois la cathode et l'anticathode. Ce tube peut fonctionner d'une manière continue pendant 10 à 15 heures sous 10 à 15 kilo-volts avec un courant de 40 à 56 milliampères.

Les rayons X sortent du tube pour pénétrer dans le spectrographe, sans traverser d'air, par une fente de 0,1^{mm} de largeur environ. La pression étant moins basse dans le spectrographe que dans le tube générateur, cette fente est recouverte d'une feuille d'or battu et d'une feuille de papier rouge, pressées contre la fente.

Voici quels sont les résultats expérimentaux obtenus.

A. *Longueur d'onde de la raie Cu K α.*

Des mesures très concordantes faites à différentes reprises, en refaisant chaque fois le réglage de l'appareil,



et en utilisant tantôt le sel gemme, tantôt la calcite donnent comme longueur d'onde

$$1537,358 \pm 0,033.10^{-11} \text{ cm.}$$

en prenant pour $d_{\text{calcite}} = 3,02903.10^{-8}$

$$d_{\text{sel gemme}} = 2,81400.10^{-8}$$

B. *Constante du réseau de la calcite.*

L'usage étendu de la calcite pour la spectrographie des rayons X rend intéressante la connaissance exacte du rapport entre la constante du réseau du sel gemme et celle de la calcite. Des mesures effectuées avec anticathodes en Cu Fe et Sn donnent, en admettant pour le sel gemme la valeur ci-dessus, les nombres suivants pour la constante réticulaire de la calcite

$$d = 3,02903.10^{-11} \quad , \quad 3,02907.10^{-11} \quad , \quad 3,02902,10^{-11}.$$

Millikan[1], Gorton[2], et A. H. Compton[3] avaient trouvé respectivement

$$3,031.10^{-11} \quad , \quad 3,028.10^{-11} \quad , \quad 3,0279,10^{-11}.$$

C. *Constante réticulaire du ferrocyanure de potassium.*

L'intérêt de cette constante vient de ce que Moseley a utilisé cette substance dans ses recherches classiques sur les spectres de rayons X des éléments. Des mesures sur Cu Kα et Pt L α donnent à l'auteur

$$d = 8,408.10^{-8}$$

tandis que Moseley prenait

$$d = 8,454.10^{-8}$$

Une correction de — 0,54 % doit donc être apportée aux résultats de Moseley.

D. *Longueurs d'onde du groupe K pour la série Cu-Cl.*

Les raies du groupe K pour les éléments Cl, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, N, Cu, dont les nombres atomiques, sont 17, 19, 20, 21, 24, 26, 27, 28, 29, sont fines, et également nettes, sur les deux bords. La réflexion est presque purement superficielle. L'auteur donne les longueurs d'onde des raies K α_1 et K β_1.

E. *Structure des raies du groupe K.*

Sommerfeld[1] a montré que le doublet du groupe K peut être attribué au double caractère du second anneau électronique de l'atome de Bohr-Rutherford. Les deux quanta relatifs à cet anneau peuvent se distribuer de deux manières correspondant l'une à une orbite circulaire et l'autre à une orbite elliptique, la masse de l'électron étant supposée constante. Le passage de l'électron de l'une ou l'autre de ces orbites au premier anneau, provoque l'émission de la raie α de deux manières. Si l'on tient compte de la variabilité de la masse de l'électron, les deux fréquences correspondantes sont légèrement différentes. Dans son mémoire Sommerfeld donne l'expression de cet écart de fréquences. Sa valeur théorique est 0,379. L'auteur trouve, d'après ses mesures, 0,373. L'accord est donc satisfaisant.

La même théorie[2] montre que les raies β doivent être des doublets, dont la composante la plus faible est celle de plus grande longueur d'onde. Elles correspondent au passage d'un électron du 3e au premier anneau. L'observation confirme encore cette conclusion.

F. *Les formules des séries K α.*

Moseley, puis Sommerfeld[2], Debye[3] et Kroo[4] ont donné des formules (de plus en plus compliquées) pour exprimer la fréquence d'une raie de ces séries en fonction du nombre atomique et des fonctions de Bohr. Le point de départ de ces théories est toujours l'atome Bohr-Rutherford. Dans l'état normal l'atome comprend un premier anneau avec n électrons et 1 quantum. Quand l'un de ces n électrons passe sur une orbite extérieure avec deux quanta, puis revient sur l'anneau intérieur, la raie α est émise. On est conduit à admettre que $n = 3$. C'est la théorie de Debye. Kroo l'a perfectionnée en plaçant 8 électrons sur l'anneau extérieur à 2 quanta. Les deux configurations dont l'échange correspond à l'émission de la raie α sont donc

premier anneau (intérieur, 1 quantum) avec 2 électrons,
second anneau (extérieur, 2 quanta) » 9 électrons

et

premier anneau (intérieur, 1 quantum) avec 3 électrons
second anneau (extérieur, 2 quanta) » 8 électrons

L'auteur compare ses résultats expérimentaux avec les formules de Sommerfeld, Debye et Kroo, pour la même série qu'au paragraphe D. C'est avec la formule de Kroo que l'accord est le meilleur. Les écarts, d'ailleurs systématiques, ne dépassent pas 0,2 % pour les fréquences.

L. Dunoyer.

Énergie du rayonnement X caractéristique du molybdène et du palladium en fonction du vol-

1. Millikan. *The Electron.*
2. Gorton. *Phys. Rev.*, février 1906.
3. A. H. Compton. *Phys. Rev.*, juin 1916.

1. Sommerfeld. *Ann de Phys.*, 51 (1916).
2. Sommerfeld. *Sitz. Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss.* Juin 1918.
3. Debye. *Phys. Zeit.* 1917) 276.
4. Kroo. *Phys. Zeit.* (1918) 307.

tage appliqué. — **Wooten (B. A.)** [*Phys. Rev.*, **13** (1919) 71]. — Les raies d'émission K_α et K_β apparaissent simultanément pour un certain voltage, égal à 19,2 kilovolts pour le molybdène, à 24 kilovolts pour le palladium. Ces voltages correspondent exactement pour le molybdène et presque exactement pour le palladium à ceux que prévoit la relation d'Einstein pour l'excitation de la raie K_β.

Les raies K_α et K_β ont des intensités proportionnelles quand le voltage augmente suffisamment au delà du voltage critique. Ces intensités varient comme le carré du voltage et si on extrapole pour l'intensité zéro on trouve des voltages dont la racine carrée est proportionnelle au carré du poids atomique.

Les coefficients d'absorption des raies α et β dans le verre, le palladium et le molybdène varient à peu près comme le cube de la longueur d'onde. L. Bloch.

Série L des rayons X du tungstène. — **Overn (O.-B.)** [*Phys. Rev.*, **14** (1919) 137]. — L'auteur a repris les mesures récentes de Dershem en utilisant la même méthode et le même appareil, mais en faisant des poses beaucoup plus longues (31 heures) avec un cristal beaucoup plus mince (0 mm, 077). Il confirme tous les résultats de Dershem au millième près, sauf pour la raie $1,277.10^{-8}$ dont la véritable longueur d'onde est $1,202,10^{-8}$. Six raies nouvelles faibles ont été photographiées.

Les raies L du tungstène semblent se classer en 2 groupes d'une dizaine de raies chacun. Les rapports de longueur d'onde de deux raies du premier groupe sont les mêmes que pour les deux raies correspondantes du second groupe. Chaque raie du premier groupe a une longueur d'onde 1,151 fois plus grande que la raie homologue du second. Il reste une ou deux lacunes à combler dans chacun des deux groupes. L. Bloch.

Relation entre la série K et la série L des rayons X. — **Duane (W.) et Shimizu (T.)** [*Phys. Rev.*, **14** (1919) 67]. — Les auteurs ont refait des mesures directes par la méthode de Bragg des longueurs d'onde des raies d'émission K et L du tungstène (et du molybdène). Ils ont, avec le même appareil, mesuré les longueurs d'onde limites d'absorption, soit en intercalant un écran de tungstate de soude, soit en opérant sous l'incidence tout à fait rasante avec anticathode de tungstène. Leurs longueurs d'onde sont données comme exactes au millième près.

Ils proposent de subdiviser la série L en 3 groupes correspondant aux 3 fréquences limites d'absorption $\nu_1 = 0,2438.10^{19}$, $\nu_2 = 0,2773.10^{19}$, $\nu_3 = 0,2917.10^{19}$. La fréquence limite d'absorption de la série K est $\nu = 1,680.10^{19}$.

Or, si l'on forme les différences $\nu - \nu_1$, $\nu - \nu_2$, $\nu - \nu_3$, on trouve aux erreurs d'expérience près les fréquences des 3 raies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\alpha_3$ de la série K, savoir $\nu_{\alpha_1} = 1,437.10^{19}$ (forte), $\nu_{\alpha_2} = 1,405.10^{19}$ (moyenne), $\nu_{\alpha_3} = 1,39.10^{19}$ (faible?). Si cette règle devait se confirmer, c'est-à-dire si toute fréquence d'émission était une différence entre deux fréquences limites d'absorption, on devrait prévoir l'existence de limite de ce genre pour les séries M, N, etc.

L. Bloch.

Charges nucléaires calculées d'après les rayons de la série L. — **Sanford (F.)** [*Phys. Rev.*, **14** (1919) 177]. — Dans la série K, on a les relations

$$Q = 2,882\ 10^{-12}\,\lambda^{-\frac{1}{2}} = 2e\,(N - b)$$

Q, charge nucléaire, N rang atomique, $b = 3,6$.

L'auteur s'est proposé de vérifier des relations analogues dans la série L, en utilisant la longueur d'onde la plus courte de cette série (raie γ_3 de Friman) qui a été mesurée pour 11 éléments. Il trouve un accord satisfaisant entre les longueurs d'onde calculées et observées à condition de poser $b = 15,4$. L. Bloch.

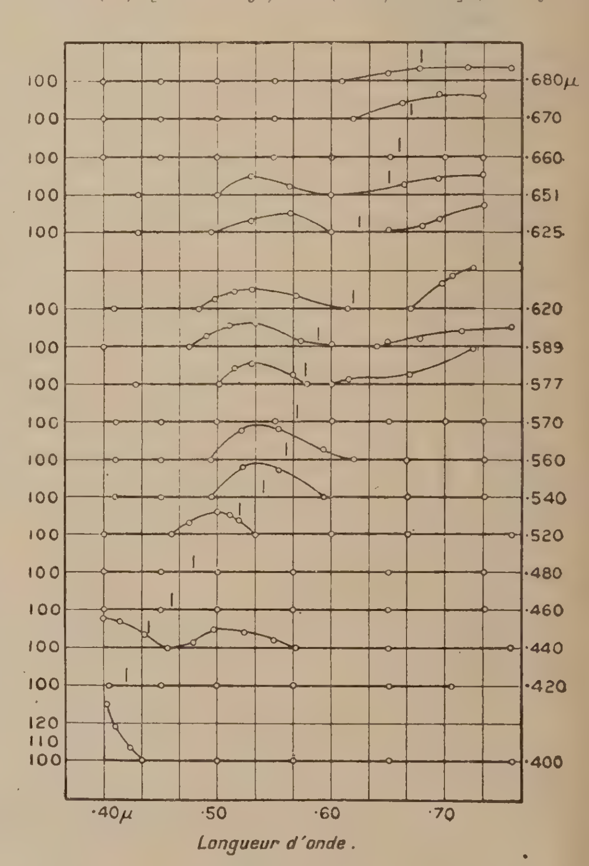
Structure d'un cristal d'argent. — **Végard (L.)**. [*Phil. Mag.*, **31** (1916) 83-88]. — L'auteur a employé la méthode classique de Bragg. La détermination précise des maxima des différents ordres lui a permis de fixer le zéro de l'appareil à 1 minute près. L'argent comme le cuivre cristallise dans le système cubique à face centrée.

F. Canac.

Structure cristalline du cuivre. — **Bragg. (W. L.)** [*Phil. Mag.*, **28** (1914) 356-360]. — A. Les faces du cristal étudié avaient 1 cm de côté mais étaient tordues et contournées. Les rayons X ne donnaient pas de taches de diffraction. En rongeant d'environ 1/4 de mm le cristal par l'acide nitrique il se gravait de petites facettes régulières et la diffraction des rayons X était possible.

B. Au moyen 1° des rayons du *Pd*, $\lambda = 0,576\text{-}10^{-8}$; 2° de la relation entre le poids moléculaire, la densité et le paramètre *d* du cristal; 3° de la formule de Bragg. $\lambda = 2\,d\sin\theta$, l'auteur a montré que le cristal de cuivre était un espace cubique à face centrée. F. Canac.

Sur la découverte de quatre points de transition dans le spectre et les couleurs principales. — **Allen (F.)** [*Phil. Mag.*, **38** (1919) 55-81]. — Ayant



Longueur d'onde.

fatigué l'œil par une exposition de trois minutes à la lumière diffuse, l'auteur mesure cette fatigue au moyen de la persistance d'une sensation monochromatique, en interrompant au moyen d'un obturateur tournant un faisceau

monochromatique de longueur d'onde λ et en déterminant la vitesse de rotation pour laquelle on cesse d'avoir un papillotement. Soit T_λ la durée de la persistance d'une telle sensation.

Recommençons la même expérience en fatiguant l'œil par une exposition de 3 minutes à une radiation monochromatique Δ; on trouve une durée de persistance de la sensation monochromatique égale à T_λ^Δ.

Traçons (fig. 1) les courbes d'abscisses λ et $T_\lambda^\Delta - T_\lambda$ pour une série de longueurs d'onde Δ s'échelonnant entre 680 et 400 μμ.

On voit que ces courbes appartiennent à deux types :

1) Celles correspondant à des valeurs de Δ supérieures à 680 μμ ou comprises entre 370 et 470 μμ ou inférieures à 420 μμ.

Elles n'ont qu'un maximum. Elles sont voisines des sensations principales (au sens de Maxwell) qui se trouvent dès lors dans le rouge, le vert et le violet (et non le bleu).

2) Celles correspondant à des valeurs de Δ comprises entre 680 et 570 μμ ou entre 470 et 420 μμ.

Elles ont deux maximums et sont par suite des sensations complexes. A cette classe appartiennent le bleu et le jaune du spectre. Les sensations primaires et complexes sont séparées par des points de transition correspondant à des longueurs d'onde égales à 660, 570, 480, 420 μμ. Ces dernières radiations sont caractérisées par le fait que $T_\lambda^\Delta - T_\lambda$ est constamment nul.

Il serait utile de poursuivre ces expériences en remplaçant la lumière monochromatique de longueur d'onde Δ par des mélanges de 2 et 3 radiations monochromatiques, ce qui vraisemblablement permettrait de déterminer avec précision les longueurs d'onde des couleurs principales.

A. Foch.

Expériences de multiplications spectroscopiques dans l'arc électrique. — Pierucci (M.) [*Nuov. Cim.*, **18** (1919) 82]. — En photographiant longitudinalement à travers des charbons percés le spectre de la partie centrale de l'arc électrique, on peut obtenir les raies de haute excitation (raies d'étincelle) séparées des raies d'arc émises par la partie extérieure de la source. C'est une confirmation directe des idées de Lénard, de Garbano, de Puccianti et de Watteville. L. Bloch.

Nouvelles observations sur la production des spectres métalliques par luminescence cathodique. — Carter (E.) et King (A.). — [*Phys. Rev.*, **13** (1919) 152]. — On a produit et examiné les spectres du titane, du manganèse, du fer, du magnésium, du calcium et du cadmium. Le métal était vaporisé par le choc des rayons cathodiques dans un vide avancé, et le spectre était observé dans le faisceau cathodique. L. Bloch.

REVUE DES LIVRES

Précis d'Electricité théorique. — Bloch (L.). — [1 vol. 16×25, 469 p. Gauthier-Villars, Paris, 1919].

Notre manière de comprendre les phénomènes électriques s'est, depuis quelques années, considérablement modifiée; c'est dans des formes nouvelles qu'il convient actuellement de présenter la Science Electrique, et des livres nouveaux deviennent nécessaires.

L'ouvrage de M. Léon Bloch est précisément écrit selon les vues modernes; tout ce qui est nécessaire à l'intelligence des découvertes récentes et des théories nouvelles y est exposé; diverses questions, d'un intérêt aujourd'hui constant, y sont tout spécialement traitées.

C'est ainsi qu'au chapitre XI est donnée la théorie des circuits couplés, et qu'au chapitre XII sont exposées les propriétés distinctives de l'oscillateur fermé et de l'oscillateur ouvert, toutes questions jouant un rôle si important dans le domaine des théories physiques comme dans celui des applications telles que la télégraphie sans fil ; suit une comparaison entre l'oscillateur de Hertz et celui de Planck.

L'optique électromagnétique, généralement présentée d'une manière un peu abstraite, est ici traitée sous l'aspect très attrayant d'un cas limite de la haute fréquence, avec laquelle tout le monde est aujourd'hui familiarisé. L'optique métallique (électrons libres) est, dans un but de simplification, ramenée à un cas limite de l'optique des milieux transparents (électrons liés).

M. L. Bloch a pensé aux supraconducteurs de K. Onnes, dans lesquels les phénomènes électriques deviennent particulièrement simples et vraiment « théoriques ». M. Bloch définit les caractéristiques du « conducteur parfait », des propriétés duquel il déduit celles des conducteurs ordinaires par l'introduction d'un terme correctif correspondant au phénomène accessoire de la résistance.

L'Electrodynamique des corps en mouvement est traitée de façon détaillée : l'auteur part des idées de Hertz, puis, adoptant le point de vue de Lorentz et, après avoir indiqué le calcul des moyennes pour le cas des milieux en repos, refait d'une manière toute personnelle les calculs correspondant au cas du mouvement. Il met en évidence les analogies entre les divers groupes d'équations de Lorentz et compare ces équations à celles de Minkowski.

Le chapitre XIV est consacré à la théorie de la relativité de Lorentz et au principe de relativité d'Einstein. Enfin le chapitre XV traite de l'optique des milieux en mouvement, qui n'est exposée d'une manière systématique dans aucun ouvrage français.

Ce Précis renferme, tout ce qui, dans la théorie de l'Electricité, présente actuellement une importance réelle; les développements d'un intérêt secondaire ont été écartés avec soin; aussi est-ce en moins de six cents pages que, sans porter atteinte à la clarté de l'exposition, M. Léon Bloch conduit le lecteur depuis les expériences fondamentales de Faraday jusqu'à la relativité et à l'optique des milieux en mouvement. **P. Villard.**

Le microscope. — Gage (S. H.) [1 vol., 15×25, 472 p., *The Comstock Publish. C° Ithaca, New York*, 1917, 12e édit.].

Que cet ouvrage en soit à sa douzième édition, voilà qui pourrait nous surprendre à première lecture, tant est éloignée de nos usages didactiques la manière dont l'auteur a traité son sujet. Pour un lecteur français, un ouvrage spécialement consacré au microscope ne saurait se passer, tout au moins en certaines de ses parties essentielles, de développements mathématiques ardus, renouvelés de l'école allemande. Or, dans celui-ci il n'y a pas une formule, bien que toutes les difficultés que peut engendrer la diffraction d'une part, les aberrations de l'autre soient envisagées. La surprise s'accroît quand un examen attentif des méthodes d'exposition de l'auteur fait voir que les démonstrations sont remplacées par des *constatations* expérimentales, voire même par des affir-

mations que rien n'étaie apparemment. Elles empruntent parfois le style, assez amusant en la matière, d'un règlement de manœuvre militaire. Un exemple entre cent : « § 44. « *Mettre un objectif en position et l'ôter*. Élever le tube « du microscope au moyen du mouvement à crémaillère « jusqu'à ce qu'il y ait un bon intervalle entre la lentille « frontale et la platine. Saisir doucement l'objectif près de « son extrémité inférieure avec deux doigts de la main « gauche et le placer au contact de l'extrémité inférieure « filetée du tube du microscope. Avec deux doigts de « la main droite, le prendre par son anneau moleté et le « visser dans ce tube.... etc. » Quelque habitude qu'on puisse avoir de la minutie avec laquelle les Anglo-Saxons traitent ces questions de détail bien concrètes, des précisions de ce genre et données sous cette forme, aussi bien pour appliquer la loi de Descartes ou construire la marche des rayons lumineux que pour manœuvrer le microscope, ne laisseraient pas de faire une curieuse impression sur des étudiants français.

Si elles leur inspiraient une ironie trop facile, ce seraient peut-être eux, du reste, qui auraient tort, car la besogne leur est ainsi singulièrement facilitée. Que de temps « sauvé », comme disent les Anglais! sans compter les avantages d'habitudes d'esprit où la discipline a sa part. Et puis, pour quelques détails un peu minutieux qui le surprennent, le lecteur, s'il est patient, en trouve mille autres qui l'instruisent sur la pratique de l'instrument, de son éclairage, des mesures micrométriques, de ses accessoires, sur la bonne manière de faire des projections d'objets microscopiques, de les dessiner, de les photographier, sur les bonnes règles pour soigner l'œil, pour soigner le microscope afin qu'il donne toujours tout ce qu'il peut donner, sur tous les détails nécessaires pour obtenir de bonnes préparations, de bonnes coupes microtomiques, de bonnes colorations etc., Voici du reste la liste des chapitres. On y remarquera quetout ce qui concerne véritablement l'optique du microscope est rapporté au chapitre IX, page 270. Cela aussi ne manque pas d'originalité pour un étudiant français, habitué à voir la « théorie » marcher noblement en avant des « applications ».

Chap. I. Le microscope et ses différentes parties, (30 pages).

Chap. II. Travaux pratiques portant sur les différentes parties du microscope (40 pages).

Chap. III. Objectifs réglables et à immersion. Microscopes binoculaires. Soins à donner au microscope. Précautions à prendre pour les yeux (29 pages).

Chap. IV. Interprétation des apparences fournies par le microscope (19 pages).

Chap. V. Grossissement et micrométrie au moyen du microscope (32 pages).

Chap. VI. Dessin et démonstrations de cours avec le microscope et le microscope de projection (45 pages).

Chap. VII. Photographie microscopique et appareil de projection (39 pages).

Chap. VIII. Le spectroscope et le polariscope employés avec le microscope (23 pages).

Chap. IX. Quelques principes d'optique mis en œuvre dans le microscope et dans son usage (41 pages).

Chap. X. Matériaux pour la microscopie. Montage et classement des spécimens microscopiques (55 pages).

Chap. XI. Fixation, imprégnation, sectionnement, coloration. Sections en série et modèles (55 pages).

Chap. XII. Histoire abrégée des lentilles et des microscopes (19 pages).

Une bibliographie détaillée et un index alphabétique terminent le volume. **L. Dunoyer.**

L'électron. — Millikan (R. A.). — [1 vol., 12×18, 266 fr., Univ., Chicago Press., 1917].

Le petit livre du Professeur Millikan mérite de rencontrer en France un succès égal à celui qu'il a trouvé aux Etats-Unis. L'auteur y a rassemblé sous une forme très originale, l'ensemble des résultats les plus modernes concernant la physique de l'électron. Les travaux personnels de M. Millikan et de ses élèves sur la détermination précise de la charge élémentaire sont exposés d'une façon claire et attachante. Les importantes relations d'Einstein ont été contrôlées et vérifiées avec une réelle précision par les expériences du Professeur Millikan touchant l'effet photoélectrique monochromatique. A côté de cette importante contribution personnelle à la physique électronique, l'auteur expose d'une façon particulièrement concise et bien documentée l'ensemble des résultats actuels sur le mécanisme de l'ionisation corpusculaire, sur la structure de l'atome, sur la nature de l'énergie rayonnante, etc. Des appendices très intéressants contiennent quelques indications sur la dynamique de l'électron, sur la théorie atomique de Bohr et celle de Rutherford. **L. Bloch.**

From nebula to nebula, par **George Henry Lepper** [1 vol. 15 × 23, 401 p., Berger, Pittsburgh, Etats-Unis 1919].

Large esquisse de l'histoire de l'astronomie, sommaire général de ses acquisitions ; tableau synoptique et critique des récentes théories cosmologiques; extension du principe de la gravitation universelle à la solution de nombreux problèmes cosmiques considérés jusqu'ici comme insolubles. **L. Brüninghaus.**

L'elettricità e le sue più notevoli applicazinio In biologia e medicina. — V. Polara [Catane, Nicoosi e Giuffrida, éd., 1914].

Ouvrage de vulgarisation pouvant servir d'introduction scientifique à l'étude de la radiologie médicale. **L. Bloch.**

I. moderni processi fotomeccanici. — Namias (R.). [1 vol., 14 × 18, 317 p., Hœpli, Milan, 1918].

Ce petit volume de 300 pages est une seconde édition revue et complétée. Il présente le caractère de simplicité et de clarté qu'on trouve dans la plupart des manuels de cette excellente collection. L'auteur est un spécialiste bien connu des questions de photographie et de phototypie, auquel on doit d'importantes publications sur les questions de reproduction photographique. Il a su faire un exposé tout à fait élémentaire et néanmoins bien documenté, des principes et des procédés actuels de la phototypographie, de la photolithographie, de la similigravure, de l'héliogravure, de l'impression trichrome, etc. Son petit livre est orné de planches et d'illustrations intéressantes. Nous le recommandons à tous ceux qui s'intéressent aux procédés de reproduction mécanique. **L. Bloch.**

Chimica fotografica. — Namias (R.) (1 vol., 14 × 18, 277 p., Hœpli, Milan, 1918).

M. Namias est l'auteur d'un manuel théorique et pratique complet de chimie photographique. Il a résumé ici ce gros ouvrage sous forme d'un manuel de 250 pages, de lecture extrêmement facile et instructive. Les problèmes relatifs à l'image latente, au développement, au tirage des positifs, à la gélatine bichromatée, à la photographie des couleurs, etc., sont traités d'une façon très succincte et essentiellement pratique. Un certain nombre de recettes et de tableaux numériques font de cet exposé un auxiliaire très utile pour l'armateur et le professionnel. **L. Bloch.**

Le Gérant : PIERRE AUGER.

84 206. — Paris. Imp. LAHURE, 9, rue de Fleurus.

Table analytique des Matières

Contenues dans le Tome 11 du « Radium », de Janvier 1914 à Décembre 1919.

Les caractères **gras** *se rapportent aux* **mémoires originaux** *et les caractères ordinaires aux* **analyses** *de mémoires.*

Radioactivité

Électronique

Radiations

Ionisation

Atomistique

Phénomènes cosmiques

Technique

Revue des Livres

Table alphabétique par noms d'auteurs

D

E

F

I

J

K

M

N

O

P

R

S

T

V

W

FIN DU TOME XI.

Le Gérant : Pierre Auger. 84 208. — Paris. Imp. Lahure, 9, rue de Fleurus.

Tome 11. Fascicule 11-12 Publication mensuelle Novembre-Décembre 1919

11e année

LE RADIUM

La Radioactivité, les Radiations, l'Ionisation

JOURNAL DE PHYSIQUE
THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE DU FASCICULE 11-12

Voir aux pages suivantes le Sommaire détaillé de ce numéro.

MASSON et Cie, Libraires-Editeurs, 120, boulevard Saint-Germain, Paris

PARIS : 25 FR. — DÉPARTEMENTS : 28 FR. — ÉTRANGER : 32 FR. — LE NUMÉRO 2 FR. 50

84206 — Imprimerie Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.


07-21 STD ECO
8 032919 996824
www.colibrisystem.com


UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 082976678